

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年8月18日 (18.08.2005)

PCT

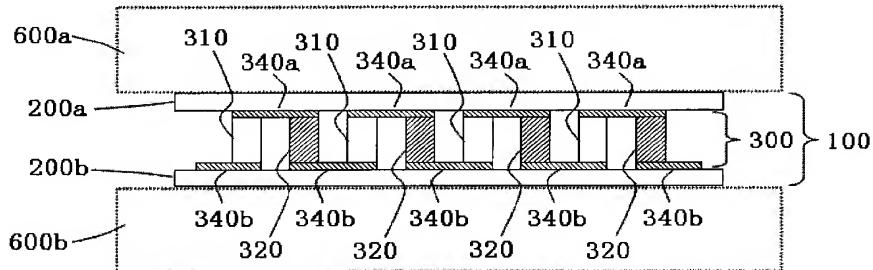
(10) 国際公開番号  
WO 2005/075382 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 41/90, 41/88, H01L 35/34  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001786  
(22) 国際出願日: 2005年2月7日 (07.02.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2004-031627 2004年2月9日 (09.02.2004) JP  
特願2004-034873 2004年2月12日 (12.02.2004) JP  
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP). 財団法人 理工学振興会 (THE CIRCLE FOR THE PROMOTION OF SCIENCE AND ENGINEERING) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山2-1 2-1 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 福山 博之 (FUKUYAMA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 東北大学多元物質科学研究所内 Miyagi (JP). 米田 武彦 (YONEDA, Takehiko) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 菊谷 信悟 (KIKUTANI, Shingo) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).  
(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).  
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE

/続葉有/

(54) Title: METALLIZED CERAMIC MOLDING, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND PELTIER DEVICE

(54) 発明の名称: メタライズドセラミックス成形体、その製法およびペルチエ素子



(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a metallized nonoxide ceramic molding that exhibits enhanced bonding strength between metal layer and substrate and enhanced bonding durability, and provide a process for producing the same. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The process for producing a metallized molding is characterized by including the heating step of heating a nonoxide ceramic molding to a temperature 300°C lower than the oxidation initiation temperature of the nonoxide ceramic or higher temperature substantially without solid dissolution of oxygen during the temperature rise; the oxidation step of bringing the nonoxide ceramic molding, as a substrate, heated by the heating step into contact with an oxidative gas and maintaining the same at a temperature higher than the oxidation initiation temperature of the nonoxide ceramic so that the nonoxide ceramic molding has its surface oxidized to thereby form an oxide layer; and the metallizing step of forming a metal layer on the surface of the oxide layer of the nonoxide ceramic molding having the oxidized layer provided on its surface in the oxidation step.

(57) 要約: 〔解決課題〕 金属層-基板間の密着強度およびその密着耐久性が高いメタライズド非酸化物セラミックス成形体およびその製造する方法を提供すること。 〔解決手段〕 本発明に係るメタライズド成形体の製造方法は、昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス成形体を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度以上の温度に加熱する加熱工程、該加熱工程で加熱された当該非酸化物セラミックス基板を酸化性ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックス成形体の表面を酸化して酸化物層を形成する酸化工程、該酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス成形体の当該酸化物層の表面に金属層を形成するメタライズ工程を含むことを特徴としている。

WO 2005/075382 A1



SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

メタライズドセラミックス成形体、その製法およびペルチェ素子  
技術分野

[0001] 本発明は、窒化アルミニウムや窒化珪素等の非酸化物セラミックスからなる成形体(shaped article)の表面にメタライズ層が形成されたメタライズドセラミックス成形体およびその製造方法に関する。

また、本発明は、熱電材料の熱電効果を利用して冷却や加熱を行なうペルチェ素子に関する。

## 背景技術

[0002] 窒化アルミニウムや窒化珪素等の非酸化物セラミックスは、高い熱伝導性或いは高い耐熱衝撃性等の優れた特徴を有しており、セラミックスヒーター(セラミックス成形体の表面または内部に発熱抵抗体となる金属が接合されたもの)、或いは半導体素子搭載用のサブマウント、パワーモジュール用の基板等、各種電子回路基板材料として広く使用されている。また、このような非酸化物セラミックスのひとつの応用として、ペルチェ素子がある。

[0003] ペルチェ素子は、金属電極を介してP型及びN型の熱電材料を交互に直列に接続した構造を有しており、通電した場合にP型熱電材料とN型熱電材料との接合部分においてペルチェ効果といわれる冷却／発熱効果を発生する素子である。このペルチェ素子は、素子全体の機械的強度を確保するために、熱電材料配列と金属電極からなる熱電材料部材は、対向する2枚のセラミックス基板に挟まれて固定されているのが一般的である。

[0004] セラミックス基板としては熱伝導性の高さから、窒化アルミニウム基板等の非酸化物セラミックス基板が使用されることが多い。これら非酸化物セラミックス基板への上記熱電材料部材の固定は、電極を基板にハンダ付けすることにより行なわれるのが一般的であり、そのため及び熱電材料への作動電流供給のために該セラミックス基板表面には導体パターンが形成されている。一般にペルチェ素子には比較的大きな電流が流されるため上記導体パターンはCuなどの電気抵抗の低い金属からなる比較

的厚い膜で構成される必要がある。そして、セラミックス基板上に導体パターンを形成する方法としては、粗面化したセラミックス基板上に無電解銅メッキ・電解銅メッキを組み合わせて導体パターンを形成する方法(特許文献1参照)、DBC(Direct Bonding Copper)法で接合した銅フィルムをフォトリソエッチング法によりパターニングする方法(特許文献2参照)、スパッタリング法等により上面が銅からなる金属薄膜層を形成した後、その上にメッキ法により銅層を形成する方法(特許文献3参照)等が知られている。

[0005] 非酸化物セラミックス成形体(特に基板)をセラミックヒーターや電子回路用基板として使用する場合にも同様に、その表面に金属層を形成して電極や回路パターンを形成する。ところがアルミナ等の酸化物セラミックスとは異なり非酸化物セラミックスの金属に対する密着性は一般に低く、窒化物セラミックス成形体の表面に金属層を形成する場合には、メタライズ手法に応じて両者の密着性を向上させるための工夫がなされている。

[0006] 例え、スッパッタリング法や蒸着法等により金属薄膜を形成する(所謂、薄膜形成法)場合には、窒化物セラミックス成形体の表面にTi等の密着性の高い金属層を形成し、その上に白金や金といった高電導性金属からなる層を形成することが一般に行われている(特許文献4参照)。また、窒化物セラミックスの表面に銅板若しくは銅箔を直接接合する場合には、窒化物セラミックス成形体の表面を酸化し、酸化物層を形成してから銅板若しくは銅箔を焼き付ける方法(DBC法)が採用されている(特許文献5参照)。この方法では、窒化アルミニウム成形体の表面を酸化し、酸化物(アルミナ)層を形成してから銅板もしくは銅箔を焼き付け、このとき生成する $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $\text{Cu}_2\text{O}$ 層により比較的良好な接合が得られる。さらに、金属成分を含むペーストを用いて成形体表面に回路パターンを印刷し、これを焼成することにより回路パターンを形成する(所謂、厚膜形成法)場合には、窒化物セラミックスを酸化処理した後、その上にアルミナ-酸化ケイ素蒸着層を形成し、さらにその上にペーストを施用する方法が提案されている(特許文献6参照)。

[0007] これらの中でもセラミックス成形体として熱伝導率が特に優れる窒化アルミニウム焼結体を使用する場合には、上記DBC法を用いる方法及び薄膜形成後にメッキする

方法が採用されている。

[0008] しかしながら、これら方法は、得られるメタライズドセラミックス成形体の金属層—基板間の密着強度或いはその密着耐久性の点で必ずしも満足の行くものではない。

特に、ペルチェ素子においては、その作動時において、セラミックス基板の一方は加熱され、他方は冷却されるため、両基板間には大きな温度差が生じ、熱膨張量の差から金属電極とセラミックス基板との接合部に応力が発生する。ところが、DBC法により銅フィルムを接合した場合には、銅フィルムとセラミック基板との密着強度は必ずしも十分ではなく、DBC法でメタライズされたセラミックス基板を用いたペルチェ素子では、長期の使用において金属電極の剥離が生じる場合があった。

[0009] また、窒化アルミニウムは水やアルカリ性水溶液に対する耐性が低いため、薄膜形成後にメッキする方法によりメタライズを行なう場合、メッキの条件によってはメッキ操作中に基材となるセラミック成形体が損傷を受けたり、メッキにより金属層の接着強度が低下したりするという問題があった。窒化アルミニウムの耐水性や耐薬品性を高める手段として、窒化アルミニウムの表面を酸化する方法が知られているが(特許文献7参照)、十分な効果は得られていない。

[0010] そこで本発明者等のメンバーは、窒化アルミニウムの耐水性を向上させるためには非酸化物セラミックスの酸化メカニズムを知る必要があると考え、窒化アルミニウム粉末を用いてその酸化メカニズムを解明するための検討を行なった。その結果、窒化アルミニウム粉末を酸素ガス中で加熱したときの酸化は、図1に示されるように3つのステップからなっていることが明らかとなった。即ち、図1は、窒化アルミニウム粉末を酸素雰囲気中で75°C/分の昇温速度で加熱したときの反応率の経時変化を示したものであり、上段のグラフでは横軸に時間(秒)を、縦軸に熱重量分析による反応率(%)及び昇温パターンに対応する温度(K)をとっており、下段のグラフでは横軸に時間(秒)を、縦軸に示差熱分析により測定された発熱量を示すDTA(ΔE/mV)及び昇温パターンに対応する温度(K)をとっている。図1のグラフは、I—IIIの3つの段階に分けることができる。I段階は、窒化アルミニウムを室温から1100°C(1373K)まで加熱する期間に当たる段階であり、該段階においては酸素が窒化アルミニウムに固溶するだけで、酸化は殆ど生じない。温度が約1100°Cに達した後のII段階では、固

溶していた酸素が一気に反応して $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ -アルミナ) に変化することにより、急激な重量の増加をもたらすと共に、大きな発熱が生じる。そして、このような急激な反応が収まった後のIII段階では反応は酸素の拡散律速で緩やかに進行するようになる。

このような酸化メカニズムから、窒化アルミニウムに緻密な酸化膜を施すには、窒化アルミニウムを窒素中で酸素を固溶させないで1100°Cまで昇温し、その状態で雰囲気を酸素に切替えて酸化させる方法(以下、新酸化法ともいう。)を採用することが有效であり、それにより窒化アルミニウム粉末の表面状態を殆ど変化させずに酸化被膜を形成できることが判明した(非特許文献1参照)。

特許文献1:特開平3-263882号公報

特許文献2:実開昭63-20465号公報

特許文献3:特開2003-017837号公報

特許文献4:特許第2563809号明細書

特許文献5:特開平4-214080号公報

特許文献6:特開平7-223883号公報

特許文献7:特開2000-272985号公報

非特許文献1:福山博之ら, 2002年資源・素材学会, 講演予稿集, p.351-352(2002年9月23日発行)

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、新酸化法により良好な酸化被膜が形成できることが確認されているのは窒化アルミニウム粉末についてであり、基板のような成形体(shaped article)についても同様の効果が得られるかどうかは不明であった。基板のような成形体を酸化する場合には、粉末の各粒子の表面に酸化膜を形成する場合と異なり、連続した大きな面積を有する面上に全面に渡って酸化膜が形成されることになるため、酸化物層形成の際に発生する応力がより大きくなると考えられ、クラックが発生する可能性もある。また、前記非特許文献1では、酸化処理された窒化アルミニウム粉末の評価は、顕微鏡観察による表面状態観察のみであり、耐水性、耐薬品性、更には金属に対する密着性の評価は行われていない。

[0012] 即ち、従来の窒化アルミニウムメタライズド成形体、或いはそれを用いたペルチェ素子における前記したよう問題を解決するために、前記新酸化法が有効であるかどうかは不明であり、これら問題は未解決のままであった。

そこで、本発明は、金属層—基板間の密着強度およびその密着耐久性が高いメタライズド非酸化物セラミックス成形体(特に基板)、更には耐水性や耐薬品性に優れるためメッキ処理しても金属層の接合強度が低下しないメタライズド非酸化物セラミックス成形体(特に基板)を提供することを目的とする。また、このようなメタライズド非酸化物セラミックス成形体を用いてペルチェ素子を製造する方法を提供し、延いては耐久性に優れるペルチェ素子を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0013] 上記課題を解決するために、前記本発明者等のメンバーは、粉末ではなく窒化アルミニウム焼結体基板について前記新酸化法、即ち、窒化アルミニウムの酸化反応が急激に開始される温度(反応開始温度)に達するまでは酸化性ガスを含まない雰囲気中で窒化アルミニウム成形体を加熱し、反応開始温度に達した時点ではじめて窒化アルミニウム成形体と酸化性ガスとを接触させて酸化させる方法を適用し、得られた“表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板”(表面酸化AlN基板)の評価を行った。

[0014] その結果、基板のような成形体についても新酸化法により前記したような大きなクラックがない酸化膜が得られ、そのような酸化膜を有する窒化アルミニウム成形体は耐水性や耐薬品性が高いことを確認した(特開2004-91319号公報、優先日2002年8月15日、公開日2004年3月25日)。

[0015] そして、今回、新酸化法の条件を変えて製造した種々の“表面酸化AlN基板”について、その酸化物層の詳細な構造を調べると共に、金属に対する密着性;耐水性、耐薬品性;並びに金属に対する密着性、耐水性及び耐薬品性の耐久性について検討を行った結果、下記(1)～(5)に示す知見を得るに至った。

(1)新酸化法で得られた表面酸化AlN基板は、大気中で昇温加熱し酸化膜を形成する従来酸化法で得られた表面酸化AlN基板と比べて耐水性や耐薬品性だけでなく、金属に対する接合性も向上しているという知見。

(2) 従来酸化法や一部の新酸化法で得られた「表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス」を詳細に分析した結果、非酸化物セラミックスとの界面近傍の酸化物層に空隙が発生しているという知見。

(3) 新酸化法において、加熱処理前に窒化アルミニウム成形体を導入した炉内を真空脱気するというディーガス(degas)処理をしてから超高純度不活性ガスを導入して加熱を開始することにより、窒化アルミニウム成形体や炉材から放出されるガスの影響を可及的に排除して窒化アルミニウム焼結体基板を加熱する際の雰囲気中に含まれる水分及び酸素の濃度を高度に制御し、かつ酸化反応初期における酸化性ガスの圧力を特定範囲に制御した場合には、得られる「表面に酸化膜を有する窒化アルミニウム成形体」は、その酸化膜に後述するような特徴的なクラックが見られないというマクロ構造的な特徴を有することに加えて、窒化アルミニウム成形体と酸化膜との界面近傍の領域に空隙が全く見られないというミクロ構造的な特徴を有するという知見。

(4) 新酸化法のうち、前記(3)に示す条件で製造した表面酸化AlN基板は、窒化アルミニウム基板と酸化物層との密着性が特に高く、耐水性、耐薬品性及び金属に対する密着性が高いばかりでなく、それらの耐久性、特にヒートサイクルに対する耐久性が非常に高いという知見。

(5) このような現象は窒化アルミニウム成形体に限らず、その他の窒化物セラミックスや炭化物セラミックス等の非酸化物系セラミックスの成形体においても適用され得るという知見。

本願発明は、これらの知見に基づき成されたものである。

[0016] そして、上記のような課題の解決を目的とする本発明は、下記[1]～[11]の事項を要旨としている。

[1] 昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス成形体を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度以上の温度に加熱する加熱工程、該加熱工程で加熱された当該非酸化物セラミックス成形体を酸化性ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックス成形体の表面を酸化して酸化物層を形成する酸化工程、該

酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス成形体の当該酸化物層の表面に金属層を形成するメタライズ工程を含むことを特徴とするメタライズドセラミックス成形体の製造方法。

[2]前記加熱工程が、

(I) 非酸化物セラミックス成形体を炉内に導入した後に、当該非酸化物セラミックス成形体および炉材に吸着もしくは収着している酸化性物質を炉外に排出し、炉内の雰囲気を1m<sup>3</sup>に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気とする工程、及び

(II) 炉内の雰囲気を1m<sup>3</sup>に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気に保ちながら前記非酸化物セラミックス成形体を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度以上の温度に加熱する工程を含み、且つ前記酸化工程において、前記非酸化物セラミックス成形体と酸化性ガスとの接触に際して、両者の接触を開始し、前記非セラミックス成形体の温度が当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度以上となってから少なくとも2分を経過するまでの間は酸化性ガスの圧力または分圧を50kPa以下とすることを特徴とする[1]に記載の方法。

[3]前記メタライズ工程がメッキ処理を含むことを特徴とする[1]又は[2]に記載の方法。

[4]上記[1]乃至[3]のいずれかに記載された方法により製造されるメタライズドセラミックス成形体。

[5]金属又は半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス成形体の表面に当該金属又は半金属と同一の元素の酸化物からなる酸化物層が形成されたセラミックス成形体の当該酸化物層上に金属層が形成されたメタライズド成形体において、前記酸化物層の表面には、分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々l(nm)及びw(nm)としたときに、wが20nm以上でありlが500nm以上であり且つw/lが0.02以上となるクラックユニットを有する分岐のあるクラックが実質的に存在しないことを特徴とするメタライズドセラミックス成形体。

[6] 金属又は半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス成形体の表面に当該金属又は半金属と同一の元素の酸化物からなる厚さ0.1～100μmの酸化物層が形成されたセラミックス成形体の当該酸化物層上に金属層が形成されたメタライズド成形体において、前記酸化物層における前記非酸化物セラミックス層との界面から少なくとも20nmの厚さの領域に空隙が実質的に存在しないことを特徴とするメタライズドセラミックス成形体。

[7] それぞれ表面に導体パターンを有し、互いに対向するように配置された一対のセラミックス基板と、当該一対のセラミックス基板間に交互に配列されたP型熱電材料とN型熱電材料とからなる熱電材料部と、当該熱電材料部と一方のセラミックス基板との間に配置された電極と、当該熱電材料部と他方のセラミックス基板との間に配置された電極とを有し、これら電極は前記熱電材料部を構成するP型熱電材料およびN型熱電材料を交互に電気的に接続するように配置されると共に夫々隣接するセラミックス基板の導体パターンに電気的に接続されているペルチェ素子において、

前記セラミックス基板が、金属または半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス基板の表面に当該金属または半金属と同一の元素の酸化物からなる酸化物層が形成されたセラミックス基板であって、前記酸化物層の表面には、分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々l(nm)及びw(nm)としたときに、wが20nm以上でありlが500nm以上であり且つw/lが0.02以上となるクラックユニットを有する分岐のあるクラックが実質的に存在しないセラミックス基板であることを特徴とするペルチェ素子。

[8] それぞれ表面に導体パターンを有し、互いに対向するように配置された一対のセラミックス基板と、当該一対のセラミックス基板間に交互に配列されたP型熱電材料とN型熱電材料とからなる熱電材料部と、当該熱電材料部と一方のセラミックス基板との間に介在する電極と、当該熱電材料部と他方のセラミックス基板との間に介在する電極とを有し、これら電極は前記熱電材料部を構成するP型熱電材料およびN型熱電材料を交互に電気的に接続するように配置されると共に夫々隣接するセラミックス

基板の導体パターンに電気的に接続されているペルチェ素子において、

前記セラミックス基板が、金属または半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス基板の表面に当該金属または半金属と同一の元素の酸化物からなる厚さ0.1～100μmの酸化物層が形成されたセラミックス基板であって、当該酸化物層における前記非酸化物セラミックス層と前記酸化物層の界面から少なくとも20nmの厚さの領域に空隙が実質的に存在しないセラミックス基板であることを特徴とするペルチェ素子。

[9]それぞれ表面に導体パターンを有し、互いに対向するように配置された一対のセラミックス基板と、当該一対のセラミックス基板間に交互に配列されたP型熱電材料とN型熱電材料とからなる熱電材料部と、当該熱電材料部と一方のセラミックス基板との間に介在する電極と、当該熱電材料部と他方のセラミックス基板との間に介在する電極とを有し、これら電極は前記熱電材料部を構成するP型熱電材料およびN型熱電材料を交互に電気的に接続するように配置されると共に夫々隣接するセラミックス基板の導体パターンに電気的に接続されているペルチェ素子を、下記工程A、B及びC

工程A： 交互に配列されたP型熱電材料およびN型熱電材料からなり、各熱電材料は、その一方の側に隣接する熱電材料と互いに上面どうしが電極により電気的に接続されると共に他方の側に隣接する熱電材料と互いに下面どうしが電極により電気的に接続された熱電材料部材を準備する工程

工程B： それぞれ表面に導体パターンを有する一対のセラミックス基板であって、各セラミック基板の導体パターンは、前記熱電材料部材を挟持した時に該熱電材料部材の電極と電気的に接続するように形成されているセラミックス基板を準備する工程

工程C： 前記熱電材料部材を前記一対のセラミックス基板の間に配置して該熱電材料部材の電極と各セラミック基板の導電パターンとを半田付けする工程を含む方法で製造する方法において、

前記表面に導体パターンを有するセラミックス基板を製造する工程として、

工程D： 昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス基板

を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度以上の温度に加熱する加熱工程、

工程E：前記工程Dで加熱された当該非酸化物セラミックス基板を酸化性ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックス基板の表面を酸化して酸化物層を形成する酸化工程、及び

工程F：前記工程Eで得られた表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板の酸化物層上に厚膜法により銅又は銅を主成分とする金属層からなるパターンを形成し、次いで当該パターン上にメッキ法により当該金属層を構成する金属とは異なる種類の金属からなる層を形成する工程

を更に含むことを特徴とする前記ペルチェ素子の方法。

[10]それぞれ表面に導体パターンを有し、互いに対向するように配置された一対のセラミックス基板と、当該一対のセラミックス基板間に交互に配列されたP型熱電材料とN型熱電材料とからなる熱電材料部と、当該熱電材料部と一方のセラミックス基板との間に配置された電極と、当該熱電材料部と他方のセラミックス基板との間に配置された電極とを有し、これら電極は前記熱電材料部を構成するP型熱電材料およびN型熱電材料を交互に電気的に接続するように配置されると共に夫々隣接するセラミックス基板の導体パターンに電気的に接続されているペルチェ素子において、

前記セラミックス基板が、

工程D：昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度以上の温度に加熱する加熱工程、

工程E：前記工程Dで加熱された当該非酸化物セラミックス基板を酸化性ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックス基板の表面を酸化して酸化物層を形成する酸化工程、を含む方法で得られる“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”であることを特徴とするペルチェ素子。

[11]前記工程Dが、

(I) 非酸化物セラミックス成形体を炉内に導入した後に、当該非酸化物セラミックス

基板および炉材に吸着もしくは吸着している酸化性物質を炉外に排出し、炉内の雰囲気を1m<sup>3</sup>に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気とする工程、及び

(II) 炉内の雰囲気を1m<sup>3</sup>に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気に保ちながら前記非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度以上の温度に加熱する工程を含み、且つ前記工程Eにおいて、前記非酸化物セラミックス基板と酸化性ガスとの接触に際して、両者の接触を開始し、前記非セラミックス成形体の温度が当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度以上となってから少なくとも2分を経過するまでの間は酸化性ガスの圧力または分圧を50kPa以下とする[10]に記載のペルチェ素子。

## 発明の効果

[0017] 本発明のメタライズド成形体では金属層の下地となる“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス成形体”の酸化物層が非常に高品位であるため、金属層とセラミックス成形体との密着性が非常に高い。また、酸化物系セラミックスにおけるメタライズ技術を適用することも可能である。そのため、従来のメタライズド非酸化物系セラミックス成形体と比べてセラミックスヒーターや電子回路基板として使用したときの信頼性が大幅に向上する。また、本発明の製造方法によれば、このように優れた本発明のメタライズド成形体を安定して効率よく製造することが可能である。

[0018] 本発明のペルチェ素子は、高品位の酸化物層を表面に有する非酸化物セラミックス基板を用いているため、非酸化物セラミックスを主体とした基板を用いているにもかかわらず導体パターンを構成する金属層と基板との密着性がきわめて良好である。また、酸化処理を特定の条件で行うことにより、これら物性の熱サイクルに対する耐久性を優れたものとすることもできる。さらに、酸化物層が保護層としても機能するため、メッキ法を適用しても基板が損傷したり劣化したりすることがなく、更にメッキにより金属層の接着強度が低下することもない。このため、本発明のペルチェ素子に関しては、これを製造するに際し、より具体的には導体パターンを有するセラミックス基板(メタライズド基板)を製造するに際し、銅厚膜ペーストを用いて印刷法により導体回路パターンを形成し、更にその上に半田層とのバリヤ層となる金属層をメッキ法により形成

するという新しいメタライズ法を適用することも可能となる。

[0019] また、上記の新しいメタライズ法は、操作も簡便でコストの低い厚膜法およびメッキ法を採用しているため、該メタライズ法を用いた本発明の製造方法によれば、簡便且つ低成本でペルチェ素子を得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]本図は、酸素ガス雰囲気中で窒化アルミニウム基板を加熱したときの反応率及びDTAの変化パターンを示すグラフである。

[図2]本図は、特定クラックを説明するための図である。

[図3]本図は、実施例1の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

[図4]本図は、図3のSEM写真のスケッチである。

[図5]本図は、実施例2の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

[図6]本図は、図5のSEM写真のスケッチである。

[図7]本図は、実施例1の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。

[図8]本図は、図7のTEM写真のスケッチである。

[図9]本図は、実施例2の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。

[図10]本図は、図9のTEM写真のスケッチである。

[図11]本図は、比較例1の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

[図12]本図は、図11のSEM写真のスケッチである。

[図13]本図は、比較例2の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

[図14]本図は、図13のSEM写真のスケッチである。

[図15]本図は、比較例1の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。

[図16]本図は、図15のTEM写真のスケッチである。

[図17]本図は、比較例2の酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。

[図18]本図は、図17のTEM写真のスケッチである。

[図19]本図は、代表的な本発明のペルチェ素子の断面図である。

[図20]本図は、代表的な本発明のペルチェ素子の断面の部分拡大図である。

### 符号の説明

[0021] 1…分岐を有するクラック

2a～2e…クラックユニット

$1_{\substack{a \\ \hline e}} - 1$ …各クラックユニットの長さ

$w_{\substack{a \\ \hline e}} - w$ …各クラックユニットの最大幅

100…ペルチェ素子

200a, b…表面に特定の酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板

300…熱電材料部材

310…P型熱電材料

320…N型熱電材料

330a, b…半田層

340a, b…電極

400a, b…導体回路パターンを構成する金属層

500a, b…(第二)半田層

600a, b…伝熱体

### 発明を実施するための最良の形態

[0022] 本発明の製造方法では、先ず、昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス成形体(以下、単に被処理セラミックス成形体ともいう)を当該成形体を構成する非酸化物セラミックス(以下、単に被処理セラミックスともいう)の酸化開始温度より300°C低い温度以上の温度に加熱する(加熱工程)。

[0023] 加熱時の雰囲気を大気等の酸素を多く含む雰囲気とする従来の酸化法では、昇温過程において酸素が非酸化物セラミックス中に固溶し、基材温度が酸化反応の反応

開始温度に達すると固溶していた酸素が一気に反応するため下地と酸化層との格子定数の違い等に起因する急激な応力発生によって酸化層に特定クラック、すなわち「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 $l$ (nm)及び $w$ (nm)としたときに、 $w$ が $20\text{nm}$ 以上であり $l$ が $500\text{nm}$ 以上であり且つ $w/l$ が $0.02$ 以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック」の発生が避けられない。これに対し、本発明の方法では昇温中に問題となるような酸素の固溶は起こらず、基材の酸化反応は反応開始温度に達してから酸素の拡散律速で徐々に進行するので酸化される非酸化物セラミックスが基板のような成形体であっても特定クラックが発生しない。なお、本発明の方法で酸化膜を形成した場合、形成される膜厚が厚くなるとクラックが発生することもあるが、このときに発生するクラックは、幅が小さく枝分かれも少ないものであり、その数(単位面積当たりのクラック数)も従来法と比べてはるかに少ない。

[0024] 本発明の方法においては、加熱工程における雰囲気(加熱時の雰囲気)を窒素ガス等の不活性ガス雰囲気とすることにより加熱時の酸素の基材への固溶を防止でき、酸化時に上記特定クラックの発生を抑止することができ、耐水性、耐薬品性及び金属に対する接合性の高い“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス成形体”(以下、単に表面酸化成形体ともいう)を得ることができる。

[0025] しかしながら、不活性ガス中に含まれる酸化性ガスの合計濃度が $0.5\text{mmol}/\text{m}^3$ ( $0.00112\text{vol. \%}$ )を超える場合には、酸化物層の非酸化物セラミックスとの界面近傍に空隙が形成されてしまうので、非酸化物セラミックスと酸化物層との密着強度をより高くし、上記効果の耐久性を高くするために、加熱時の雰囲気中に含まれる酸化性ガス(特に酸素及び水蒸気)の合計濃度を $0.1\text{mmol}/\text{m}^3$ 以下、特に $0.01\text{mmol}/\text{m}^3$ 以下とするのが好適である。

[0026] ここで、酸化性ガスとは酸素ガス、水蒸気、二酸化炭素ガス、一酸化炭素ガス等の非酸化物セラミックスを酸化する能力を有するガスを意味する。また、加熱時の雰囲気とは炉内の実際の雰囲気を意味し、昇温・加熱時に炉壁や被処理物となる非酸化物セラミックスから放出されるガスの影響が加味されたものである。例えば高純度不

活性ガスを流通させて昇温・加熱する場合においても、予めディーガス(degas)処理を行なわない場合には昇温・加熱時に炉壁や被処理セラミックスから酸素や水蒸気が放出されるので不活性ガス純度は低下し、加熱時の雰囲気ガスの組成は導入したガスの組成とは同じにはならない。この場合、加熱時の雰囲気ガスの組成は炉から流出したガスを分析することにより確認することができる。なお、本発明において、加熱開始してから被処理セラミックス成形体の温度がさほど高くならない間は雰囲気制御を厳密に行なう必要はないが、少なくとも被処理セラミックス成形体の温度が100°C以上、より好ましくは200°C以上となる加熱過程における雰囲気は、酸化性ガスの合計濃度、特に酸素分子と水分子との合計濃度が上記した範囲となるように管理する必要がある。

[0027] 本発明において、成形体の材料となる非酸化物セラミックス(被処理セラミックス)としては、金属又は半金属の窒化物又は炭化物で融点若しくは分解温度が酸化開始温度以上のものであれば特に限定されず、公知の窒化物又は炭化物を使用することができる。本発明で好適に使用できる非酸化物セラミックスを具体的に例示すれば、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素等の窒化物セラミックス、炭化珪素、炭化チタン、炭化ジルコニウム等の炭化物セラミックスを挙げることができる。これらの中でも熱伝導率が高いという観点から、窒化アルミニウム又は窒化珪素を使用するのが好適である。また、その形状や大きさ等も特に限定されない。たとえば、形状としては、板状(例えばスルーホールを形成したり切削加工を施したりしたものも含む)、管状、棒状、ブロック状、更には各種異形状のものが使用できる。なお、本発明で使用する非酸化物セラミックス成形体(被処理セラミックス成形体)は、単結晶あるいは多結晶等の結晶性のもの、アモルファス、又は結晶相とアモルファス相が混在するもの、さらには焼結助剤および必要に応じて他の添加剤を添加して非酸化物セラミックス粉末を焼結した焼結体等が使用できるが、安価で入手も容易であるという理由から、被処理セラミックス成形体としては、予め任意の所定の形状に成形された窒化アルミニウムあるいは窒化珪素の焼結体からなるものを使用するのが好適である。

[0028] たとえば、非酸化物セラミックス成形体が窒化アルミニウム焼結体である場合には、窒化アルミニウム粉末にイットリア、カルシア、硝酸カルシウム及び炭酸バリウムからな

る群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して定法により所定の形状に成形した後に焼結したもの及びこれを更に加工したもののが好適に使用できる。また、非酸化物セラミックス成形体が窒化珪素焼結体である場合には、窒化珪素粉末に酸化マグネシウム、酸化第二クロム、アルミナ、イットリア、ジルコニア、窒化アルミニウム、炭化珪素、ホウ素及び窒化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して定法により所定の形状に成形した後に焼結したもの及びこれを更に加工したもののが好適に使用できる。

[0029] 本発明において、加熱に先立ち被処理セラミックス成形体表面を粗面化あるいは研磨するといった前処理を行うこともできる。粗面化処理としてはアルカリ性水溶液によるエッチング、サンドブラスト等が挙げられる。また研磨処理としては砥粒を用いた研磨、電解インプロセスドレッシング研削法による研磨等を挙げることができる。また、形成される酸化物層を構成する酸化物(例えばアルミニウム酸化物や珪素酸化物)の焼結助剤となるような物質あるいはその前駆体物質を予め被処理セラミックス成形体の表面に付着させておいてもよい。このような物質としては $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等を挙げることができる。

[0030] 前記加熱工程において、被処理セラミックス成形体を $1\text{m}^3$ に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気中で被処理セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度以上の温度に加熱する場合、その方法は特に限定されないが、前記した様に炉内を高純度不活性ガスで置換しても予めディーガス(degas)処理を行なわない場合には昇温・加熱時に炉壁や被処理セラミックス成形体から酸素や水蒸気が放出されるため、通常は上記のような条件を満足することができない。このため、ディーガス(degas)処理を行なった後に炉内を純度99.999%以上、より好ましくは99.9999%以上、最も好ましくは99.99995%以上の高純度不活性ガスで十分に置換してから当該不活性ガスの流通下で加熱するか又は加熱時の炉内の圧力を常に100Pa以下、好ましくは40Pa以下、最も好ましくは20Pa以下の圧力に保って加熱するのが好適である。ディーガス(degas)処理の方法は、表面に吸着している、もしくは内部に吸収されているガスを脱離させることができる方法であれば特に限定されず、室温～100°Cの範囲で、ガスの脱離がなくなるまで減圧下で脱気するのが

好適である。脱気時の減圧度(炉内の圧力)は特に限定されないが、100Pa以下、特に20Pa以下であるのが好適であり、1Pa以下とするのが最も好ましい。また、脱気と不活性ガス置換を複数回行うことが好ましい。

[0031] なお、本発明の製法においては、被処理セラミックスの酸化が開始されるまでは被処理セラミックス成形体中に酸化性ガス又は酸化性ガスに由来する酸素を実質的に拡散させないことが重要である。このためには酸化反応開始温度までは上記のような雰囲気中で加熱するのが好ましいが、少なくとも被処理セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度に加熱した場合には、系内(炉内)に酸素ガスを導入しても昇温速度を制御することにより(実用的に制御可能な昇温速度の範囲、例えば10~80°C/分、好ましくは30~50°C/分で昇温しても)問題となるような酸素の拡散を起さず、且つ被処理セラミックス成形体に大きなダメージを与えることなく酸化反応開始温度まで昇温することが可能である。酸素を固溶させない条件下で加熱するときの最高到達温度が被処理セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度よりも低い温度である場合には、酸化物層の形成に悪影響を及ぼす酸素等の拡散を起すことなく被処理セラミックスを酸化開始温度に昇温するためには昇温速度を速くしなければならず、被処理セラミックス成形体の大きさや形状によってはそのような速い昇温速度で昇温した場合には変形したりクラックが発生したりするという問題が生じる。用いる炉の性能や被処理セラミックス成形体の大きさあるいは形状にもよるが、被処理セラミックスは前記雰囲気中で被処理セラミックスの酸化開始温度より100°C低い温度以上の温度、特に被処理セラミックスの酸化開始温度以上の温度に加熱するのが好適である。

[0032] ここで酸化開始温度とは、酸素ガス雰囲気下で被処理セラミックスを加熱した場合に急激な酸化反応が開始される温度を意味し、本発明では、反応圧力下において酸素雰囲気中で被処理セラミックスを1~100°C/分、好ましくは75°C/分の昇温速度で加熱したときに被処理セラミックの酸化反応率が臨界的(critical)に変化する温度をいう。該酸化開始温度は上記条件で被処理セラミックスを加熱する際の熱重量分析結果において急激な重量変化を開始する温度又は示差熱分析結果において急激な発熱を開始する温度として容易に特定することができる。例えば窒化アルミニウ

ムの大気圧下における酸化開始温度は、図1に示される様に1100°Cである。

[0033] 本発明の製造方法では、前記加熱工程に引き続き、加熱工程で加熱された被処理セラミックス成形体を酸化性ガスと接触させた後、被処理セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該被処理セラミックス成形体の表面を酸化して酸化物層を形成する(該工程を酸化工程ともいう。)。

[0034] このとき、酸化物層と非酸化物セラミックス層との界面に気泡や空隙等の欠陥が発生しないようにするために、昇温中の雰囲気を高度に制御することに加えて、被処理セラミックス成形体を酸化性ガスと接触させる際に、接触を開始してから所定の期間(以下、接触初期期間ともいう。)の雰囲気制御を厳密に行なうことが特に好ましい。

[0035] 即ち、本発明の製造方法における加熱工程及び酸化工程は、

- (I) 非酸化物セラミックス成形体を炉内に導入した後に、当該非酸化物セラミックス成形体および炉材に吸着もしくは吸着している酸化性物質を炉外に排出し、炉内の雰囲気を1m<sup>3</sup>に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気とする工程、
- (II) 炉内の雰囲気を1m<sup>3</sup>に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気に保ちながら前記非酸化物セラミックス成形体を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度以上の温度に加熱する工程、及び
- (III) 前記工程(II)で加熱された非酸化物セラミックス成形体と酸化性ガスとを接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックス成形体の表面に酸化物層を形成する工程を含み、且つ
- (IV) 前記工程(III)において前記非酸化物セラミックス成形体と酸化性ガスとの接触に際して、両者の接触を開始し、前記非セラミックス成形体の温度が当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度以上となってから少なくとも2分を経過するまでの間は酸化性ガスの圧力または分圧を50kPa以下とする。より具体的には、酸化開始温度以上の温度で接触を開始した場合には、接触開始から2分以上が経過するまでの期間、酸化開始温度より低い温度で接触を開始した場合には接触を開始してから酸化開始温度に達するまでの期間と酸化開始温度に達してから2分以上が経過するまでの期間を加えた期間は、酸化性ガスの圧力または分圧を50kPa以下とするのが好ま

しい。

[0036] 但し、上記の接触初期期間を経過した後においては、酸化性ガスの圧力または分圧を、上記上限値を越えて高くしても界面における欠陥の発生は著しく抑制される。おそらく、界面の構造は酸化反応開始初期に決定され、良好な状態で薄い酸化膜が形成された後は、その後の酸化膜の成長段位においても良好な界面状態が維持されるものと考えられる。

[0037] 接触初期期間の酸化性ガスの圧力又は分圧が上記範囲を越える場合には、従来の酸化法と比べると特定クラックの無い良好な酸化物層を形成することはできるものの、酸化物層と非酸化物セラミックスとの界面に欠陥が発生し、両者の接合強度が低下し、例えばヒートサイクル試験を行なった場合に酸化物層が剥離することがある。界面における欠陥発生防止効果の観点から、被処理セラミックスと酸化性ガスとの接触を開始し、前記非セラミックス成形体の温度が当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度以上となってから少なくとも2分を経過するまでの間は酸化性ガスの圧力または分圧を40kPa以下、特に30kPa以下とするのが好ましく、さらには酸化開始温度以上となってから少なくとも3分を経過するまでの間は酸化性ガスの圧力または分圧を55kPa以下、特に50kPa以下とするのが好ましい。

[0038] 前記酸化工程において、所定の温度に加熱された被処理セラミックス成形体を酸化性ガスと接触させる場合には、被処理セラミックス成形体の温度をモニターし、その温度が所定の温度に達したことを確認した後に炉内に所定の圧力の酸化性ガスあるいは、酸化性ガスを不活性ガスで希釈した混合ガスであって酸化性ガスの分圧が所定値となるように調整されたガスを導入し、これらガスの存在下で被処理セラミックス成形体を酸化開始温度以上の温度で所定時間以上保持し、必要に応じて酸化性ガスの圧力又は分圧を高くすればよい。このとき、接触初期期間中における酸化性ガスの圧力又は分圧は一定であっても変動していてもよいが、界面における欠陥発生防止効果の観点から、その上限値を越えない範囲で時間の経過に伴って0Paから段階的又は連続的に高くして行くのが好適である。また、非処理セラミックス成形体が複雑な形状を有し、その複雑な形状の表面を酸化処理したい場合には、非処理セラミックス成形体と酸化性ガスの接触をよくするために酸化性ガス又は酸化性ガスを含む

ガス(以下酸化用ガスともいう。)の圧力を揺動させるのが好適である。

[0039] また、加熱工程において不活性ガスの流通下において加熱を行なった場合、不活性ガスの導入を停止し、替わりに酸化性ガスを導入しても炉内の雰囲気は直ちに酸化性ガスに置換されることはないので、導入する炉内のスペースやガスの流通状態を考慮して酸化性ガスの流量を制御することにより接触初期期間における酸化性ガスの分圧制御を行なうことも可能である。しかしながら、この場合には、ガスの導入個所や炉内の構造によってガスの拡散は影響を受け、局所的に酸化性ガス分圧が高くなることがあるので注意が必要である。

[0040] 被処理セラミックス成形体と酸化性ガスとの接触を開始する温度は被処理セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度以上の温度であれば、良好な酸化物層を形成することができるが、より確実に良好な酸化物層が得られるという理由から、被処理セラミックスの酸化開始温度より100°C低い温度以上の温度、特に被処理セラミックスの酸化開始温度以上の温度であるのが好適である。

[0041] 上記酸化工程で被処理セラミックス成形体を酸化するために使用する酸化性ガス又は酸化性ガスを含むガス(酸化用ガス)としては、前記した酸化性ガスが特に制限なく使用できるが、得られる酸化物層に欠陥が少ないという観点から露点が-50°C以下のガスを使用するのが好適であり、-70°C以下の露点を有するものを使用するのが最も好ましい。たとえば、超高純度酸素ガス、超高純度一酸化炭素ガス、超高純度二酸化炭素ガス、これらの混合ガス、これら超高純度ガスを超高純度不活性ガスで希釈した混合ガス、脱水処理した空気等が好適に使用できる。

[0042] 酸化用ガス中の酸化性ガス濃度は、酸化物層の形成速度に影響を与え、一般に酸素濃度が高いほど酸化物層の形成速度は速くなる。このため、効率の観点から、接触初期期間経過後は、酸化用ガスとして酸素濃度が50vol. %以上、特に99vol. %以上のものを用いるのが好適である。

[0043] 酸化工程においては、被処理セラミックス成形体を酸化開始温度以上の温度で酸化用ガスと接触させる必要があるが、酸化温度が高すぎる場合にはエネルギーコストが高くなるばかりでなく酸化物層の厚さの制御が困難となるので酸化開始温度より50°C高い温度以下、特に酸化開始温度より300°C高い温度以下とするのが好適であ

る。また、酸化時間は、使用する酸化用ガスの酸素濃度、酸化温度及び得ようとする酸化物層の厚さに応じて適宜決定すればよい。例えば厚さ1000～3000nmの $\alpha$ -アルミナ層を有する窒化アルミニウムを得るために、通常0.5～5時間酸化開始温度より高い温度で保持すればよい。なお、酸化工程で形成される酸化物層は被処理物セラミックスである非酸化物セラミックスの構成成分である金属又は半金属の酸化物からなるが、該酸化物層には被処理セラミックスの種類に応じて窒素や炭素が固溶していくてもよい。

[0044] 上記酸化処理終了後は、酸化処理された非酸化セラミックス成形体を冷却して炉内から取り出せばよい。また、冷却時に非酸化物セラミックス成形体や酸化物層が損傷しないように徐冷するのが好適である。

[0045] このような酸化工程により得られる表面に酸化物層を有する非酸化セラミックス成形体は、表面に形成される酸化物層には前記したような特定クラック、すなわち、「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 $l$ (nm)及び $w$ (nm)としたときに、 $w$ が20nm以上であり且 $w/l$ が500nm以上であり且 $w/l$ が0.02以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック」が実質的に存在しないという特徴を有する。

[0046] 上記特定クラックについて図を用いて更に詳しく説明すると、例えば分岐を有するクラック1が図2に示される様な形状を有する場合、2a～2eが各クラックユニットとなる。そして各クラックユニットについて $l$ 、 $w$ 及び $w/l$ を求めたとき、 $w$ が20nm以上であり且 $w/l$ が500nm以上であり且 $w/l$ が0.02以上、好ましくは0.01以上となるクラックユニットが1つでも存在する場合には、この分岐を有するクラック1は特定クラックとなる。また、 $w/l$ が0.02以上、好ましくは0.01以上のクラックユニットが全く存在しない場合にはその分岐を有するクラック1は特定クラックとはならない。このような特定クラックが存在しないことは酸化物層の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察することにより確認することができる。なお、特定クラックが実質的に存在しないとは、一つの試料について任意の視野(半径30000nmの視野)10箇所、好ましくは50箇所を観察したときに観察される特定クラックの数が、1視野当たりの平均で0.2以下、好ましく

は0.1以下、最も好ましくは0.05以下であることを意味する。但し、下地の非酸化物セラミックスの形状を反映し、あるいは酸化膜の成長の仕方によって酸化膜の表面に凹凸ができるることはしばしばあるが、このような場合に観測される凹部はクラックではなく、本発明に言うクラックとは、酸化物層の少なくとも表層部を不連続に切断する割れを意味する。

[0047] また、加熱工程及び酸化工程を前記(I)～(IV)の条件を満足するようにして行なった場合、得られる酸化物層は、特定クラックが実質的に存在しないことに加えて、非酸化物セラミックス層と酸化物層の界面近傍の酸化物層に空隙もしくは気泡が実質的に存在しない領域(以下、空隙非存在領域ともいう。)を有し、非酸化物セラミックス層と酸化物層との密着強度が非常に高いという特徴を有する。この空隙非存在領域は、界面からある厚さをもって酸化層の全面に広がる層状の領域であり、その厚さは酸化物層全体の層厚が0.1～100μmの場合には、20～100nmの厚さである。ここで空隙もしくは気泡が実質的に存在しないとは、上記空隙非存在領域における空隙率(該領域の全体に占める空隙の体積の割合)が5%以下、好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下であることを意味する。上記空隙非存在領域以外の酸化物層領域、特に表層近傍を除く領域には径が50～100nm程度の大きさの空隙が多く見られるのに対し、該空隙非存在領域ではそのような空隙が殆ど見られず、空隙があったとしてもその径が5nm以下、好ましくは1nm以下のものが殆どである。なお、酸化物層の表層部分については、酸化物層の厚さが厚くなると、空隙が減少し、その径が大きくなる傾向が見られる。

[0048] 空隙非存在領域の存在は、試料の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)観察することにより確認することができる。この場合、空隙は、TEM写真において白いもしくは薄い灰色のゆがんだ楕円状(場合によっては多角形の形状に見えることもある)の模様として観察されるが、観察試料の厚さが不均一である場合には判別が困難である。このため、TEM観察を行なう場合の試料の厚さは50～100nmの範囲で均一な厚さとする必要がある。このような試料の作成は、次のようにして行なうことができる。すなわち、TEM観察用の試料作製に広く用いられている集束イオンビーム(FIB)装置において、加速したガリウムイオンで試料の研削を行い、試料表面から見て横幅10～20

$\mu$  m、縦50～100nmの領域を残すように周囲を研削する。研削領域の確認は、ガリウムイオンを照射した際に試料から発生する二次電子を検出して像を取得する走査型イオン顕微鏡(SIM)により可能である。一般的にSIMはFIB装置に付随しており、このSIM観察によって正確に研削領域を確認することができ、TEM観察を行なう場合の試料の厚さを50～100nmの範囲で均一な厚さとすることが可能になる。

[0049] また、非酸化物セラミックス成形体が非酸化物セラミックス焼結体である場合には、焼結体製造時に焼結助剤の結晶が表面に析出することがあることはよく知られた事実である。本発明の製造方法によりこのような焼結体を酸化した場合、焼結助剤の結晶と非酸化物セラミックス焼結体の粒界でも酸化反応が進行し、析出した焼結助剤結晶直下の非酸化物セラミックスも酸化される。しかもその部分の酸化物層と非酸化物セラミックス焼結体との界面には気泡や空隙のといった欠陥がみられない。このことは、非酸化物セラミックスの表面に少量の異物が存在する場合でも、酸化物層がその異物を包み込み異物による悪影響を受け難いということを示唆するものであり、本発明の方法はこの点でも価値がある。

[0050] 本発明の方法では、前記酸化工程に続いて該工程で得られた表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス成形体の酸化物層表面に金属層を形成する(メタライズ工程)。メタライズ方法としては、薄膜形成法、厚膜形成法、DBC法、活性金属ろう付け法等の公知のメタライズ方法が制限無く採用できる。また、これらメタライズ方法は、成形体として本発明の酸化工程で酸化処理された非酸化物セラミックス成形体を使用する他は、従来の方法と特に変わることろは無く、従来の技術がそのまま適用できる。以下、これらメタライズ法について説明する。

[0051] 薄膜法とは蒸着法、スパッタリング法、CVD等気相メタライズ法、無電解メッキ法、電気メッキ法等の湿式メタライズ法およびこれらの組合せにより基板表面に金属薄膜層を形成する方法であり、気相メタライズ法ではどのような種類の金属でもメタライズが可能である。金属層を多層構造とする場合には、セラミックス成形体と接する金属(最下層の金属)は、反応性が高く密着力の高い4族(IVa族)のTi、Zr及び6族(VIa族)のCr、Mo、Wからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属とするのが好適である。また上層の金属は電気伝導率が高く、また熱膨張係数の差を吸収しやすい延展性

のあるCu、Au、Ag等の金属とするのが好適である。また、最下層と上層との間には、Pt、Ni等のその他金属の層を設けてもよい。さらに、膜厚が不足する場合には、メッキ法により厚みを増すことも可能である。非酸化物セラミックスには水やアルカリ水溶液等の薬液に対して不安定なものも存在し、メッキ法を適用する場合に制約を受けることが多いが、本発明のメタライズド成形体では非酸化物セラミックス成形体の表面は良好な酸化物層で覆われているので、特に制約を受けることなくメッキ法を適用することができる。

[0052] 厚膜法とは、基材となるセラミックス成形体上に金属ペーストを用いてスクリーン印刷等により導体パターン(配線回路)や抵抗体などを印刷し、焼成して電子回路を形成する方法である。ここで、金属ペーストとは、金属粉末に必要に応じてガラス質系、酸化物系(ケミカルボンド系)又は混合系(ミックスボンド系)のガラスフリットや熱膨張係数を制御するためのセラミックス粉末等を加え、更にこれに有機溶剤等を加えて混練しペーストとしたものであり、本発明では公知の金属ペーストが特に制限無く使用できる。また、厚膜法とは若干異なるが、本発明のメタライズ工程として、スルーホール(当該スルーホールの表面には酸化工程で酸化物層が形成されている)を有する基板の当該スルーホールに金属ペーストを充填しビアホールを形成する所謂ポストファイナーを適用することもできる。非酸化物系セラミックス成形体における厚膜法やポストファイナー法では専用の金属ペーストを使用するのが一般的であるが、本発明のメタライズ工程においてはアルミナ等の酸化物セラミックス用の金属ペーストを使用しても高い密着力が得られる。なお、厚膜法を適用する場合においてもメッキ法を組み合わせることができる。従来の非酸化物セラミックス成形体のメタライズにおいては、メタライズ法としてメッキ法以外の薄膜法とメッキ法との組合せ又は厚膜法とメッキ法との組合せを採用した場合、メッキ処理(特に無電解メッキ)を施すことにより金属層の接合強度がメッキ処理前に比べて低下するという問題があるが、本発明の方法では、このような問題が起こり難い。このような効果が得られるという観点から、本発明の方法におけるメタライズ法としてはメッキ処理工程を含むメタライズ法、特にメッキ法以外の薄膜法とメッキ法との組合せ又は厚膜法とメッキ法との組合せ、更にはメッキ法以外の薄膜法と無電解メッキ法との組合せ又は厚膜法と無電解メッキ法との組合せ

からなるメタライズ法を採用するのが好適である。

[0053] DBC (Direct Bond Copper) 法とは、微量の酸素を含有する銅(板又は箔)を基材となるセラミックス成形体上に接触させ、窒素雰囲気下で加熱することにより銅とセラミックス成形体とを接合させる方法である。該方法では加熱によって生成する液相成分 ( $Cu_2O$ ) と濡れやすい材料、例えばアルミナのような酸化物セラミックスの場合には良好な接合が得られるが、窒化アルミニウムなど非酸化物セラミックスの場合には  $Cu_2O$  と濡れにくいために、予め表面を酸化処理するなどして濡れやすくしておく必要がある。したがって、本発明のメタライズ方法においてDBC法が適用できるのは勿論であり、本発明の酸化工程で形成される酸化物層は前記したような特徴があるため、酸化処理として従来法を採用した場合と比べてDBC法による接合機構が理想的に実現される。このため、接合強度や接合耐久性が従来品と比べて向上する。

[0054] 一方“活性金属ろう付け法”とは、基材となるセラミックス成形体の表面に活性金属ろう材を印刷塗布してCuやAl等の金属を積層し、真空中又は不活性ガス中で加熱することにより接合する方法である。ろう材としてはAg—Cu—Ti系、Cu—Sn—Ti系、Ni—Ti系、アルミニウム合金系などがあるが、特にAg—Cu—Ti系が最も多く用いられる。また、この方法はほとんどのセラミックスに対して適用可能であるので、表面酸化処理された窒化アルミニウム基板に対しても勿論有効である。特に本発明の酸化工程で形成される酸化物層は前記したような特徴があるため、従来法を採用した場合と比べてさらに理想的である。このため、接合強度や接合耐久性が従来品と比べて向上する。

[0055] 本発明の方法においては、メタライズ工程後必要に応じてエッチングやリソグラフィー法における各種工程等の後処理を施すこともできる。

[0056] 次に本発明に係るペルチェ素子について説明する。

本発明のペルチェ素子は、熱電材料部材を挟持する一対の基板として、特定の“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”を用いる他は従来のペルチェ素子と特に変わることはない。以下、図面に例示して本発明のペルチェ素子の構成を説明する。

[0057] 図19は、代表的な本発明のペルチェ素子の断面図であり、図20はその一部拡大

図である。図19に示すように、ペルチェ素子100は、互いに対向するように配置された第一基板200a及び第二基板200bとを有する。これら基板は、後述する特定の方法により表面に酸化物層が形成されたものであり、その酸化物層は、その表面に特定クラックを実質的に有しない。該ペルチェ素子100においては、第一基板200aと第二基板200bとの間に熱電材料部材300が配置されている。該熱電材料部材300は、交互に配列されたP型熱電材料310およびN型熱電材料320を含んでなり、図19及び図20に示される様に、各熱電材料{P型熱電材料(又はN型熱電材料)}は、その一方の側に隣接する熱電材料{N型熱電材料(又はP型熱電材料)}と互いに上面どうしが半田層330aを介して電極340aに接合されることにより電気的に接続されると共に、他方の側に隣接する熱電材料{N型熱電材料(又はP型熱電材料)}と互いに下面どうしが半田層330bを介して電極340bに接合されることにより電気的に接続されている。また、図20に示されるように、第一基板200aおよび第二基板200bの内側の面には導体回路パターンを構成する金属層400aおよび400bがそれぞれ形成されている。該金属層400aおよび400bは、それぞれ第二半田層500aおよび500bを介して熱電材料部材300の電極340aおよび340bにそれぞれ接合されている。更に、該ペルチェ素子100には、第一基板200aの外側に熱源等の第一伝熱体600aが、第二基板200bの外側に放熱装置等の第二伝熱体600bがそれぞれ接合される。なお、図には示さないが、金属層400aおよび400bがそれぞれ金属電極340aおよび340bを兼ねる構造とすることもできる。

[0058] 本発明のペルチェ素子におけるP型熱電材料およびN型熱電材料としては、Bi—Te系のもの等、従来のペルチェ素子に使用されているものが何ら制限無く使用できる。特に好適に使用されるP型熱電材料としては $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$ を挙げることができ、特に好適に使用されるN型熱電材料としては $Bi_2(Te_{0.95}Se_{0.05})_3$ を挙げができる。また、金属電極340a及び340bの材質としては、Cu、Al等の電気抵抗の小さい金属が好適に使用される。半田層330a、330b、500a、500bを形成するために使用される半田としては、Pb—Sn系半田、Au—Sn系半田、Ag—Sn系半田、Sn—Bi系半田、Sn—In系半田等公知の半田材が特に限定無く使用できるが、融点が低く接合力も強いという理由からPb—Sn系半田及びAu—Sn系半田を使用するのが好適である。

[0059] 本発明のペルチェ素子においては、基板200a及び200bとして、上述した板状の“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス成形体”(表面酸化成形体)を用いることを最大の特徴とする。このような基板(表面酸化基板)を用いることにより、ペルチェ素子において基板と熱電材料部材との密着性が高く、その耐久性も優れたものとなるばかりでなく、その製造方法、特にメタライズ工程においてメッキ法を適用しても基板が劣化しないという効果が得られる。

[0060] 本発明のペルチェ素子において、上記表面酸化基板は、その表面に図20に示す金属層400aおよび400bからなる導体パターンを形成し、ペルチェ素子用の基板(200a及び200b)として使用される。

[0061] 上記導体パターンの形成方法は特に限定されず、薄膜形成法、厚膜形成法、DLC法等の公知のメタライズ方法が制限無く採用できるが、非酸化物セラミックスが窒化アルミニウムである場合には、簡便且つ低コストで厚い低抵抗金属からなる導体パターンが形成できるという理由から、厚膜法により銅又は銅を主成分とする金属層(第一金属層)からなるパターンを形成した後に、当該パターン上にメッキ法により当該金属層を構成する金属とは異なる種類の金属からなる層(第二金属層)を形成するのが好適である。厚膜法により第一金属層からなるパターンを形成する方法としては、銅系の厚膜ペーストを用いた厚膜印刷法が適用できる。該第一金属層の厚さは、通常5～500μm、好適には10～100μmである。また、上記パターン上に形成される第二金属層は、第一金属層中に半田金属が拡散するのを防止するためのバリヤー層あるいは半田金属との密着性を向上させるための密着層として機能するものであり、当該第二金属を構成する金属としては通常Ni(Ni-P複合体、Ni-B複合体を含む)、Ni-Au合金及びPtからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属層が用いられる。該第二金属層の厚さは通常、0.5～50μm、好適には1～20μmである。該第二金属層の形成方法としては無電解メッキ法が好適に採用できる。

[0062] なお、上記方法により得られた「表面に導体パターンを有するセラミックス基板」を用いて本発明のペルチェ素子を製造する方法は、従来のペルチェ素子を製造する方法と特に変わらず、例えば下記工程A、B及びCを含む方法が採用できる。

[0063] 工程A： 交互に配列されたP型熱電材料およびN型熱電材料からなり、各熱電

材料は、その一方の側に隣接する熱電材料と互いに上面どうしが電極により電気的に接続されると共に他方の側に隣接する熱電材料と互いに下面どうしが電極により電気的に接続された熱電材料部材を準備する工程

工程B： それぞれ表面に導体パターンを有する一対のセラミックス基板であって、各セラミック基板の導体パターンは、前記熱電材料部材を挟持した時に該熱電材料部材の電極と電気的に接続するように形成されているセラミックス基板を準備する工程

工程C： 前記熱電材料部材を前記一対のセラミックス基板の間に配置して該熱電材料部材の電極と各セラミック基板の導電パターンとを半田付けする工程。

[0064] 上記工程Aは、図19における熱電材料部材300を準備する工程であり、例えば上下両面に金属電極(図示しない)を有するP型熱電材料310およびN型熱電材料320を交互に配列するとともに図19に示すように電極340a及び340bを配置し、各熱電材料の電極部と電極340a及び340bとを半田付けすればよい。また、工程Bは、前記したような方法により図19における基板200a及び200bを準備する工程である。さらに、工程Cは一対の基板200aおよび200b間に熱電材料部材300を半田付けして固定する工程である。該工程においては各基板の導体パターン上にハンダ層(500a及び500b)を予め形成しておく、リフロー半田付けすることにより精密な半田付けを行なうことができる。

[0065] このような製法で製造される本発明のペルチェ素子が、(i)基板と熱電素子の接合強度に優れ、(ii)基板と熱電素子の接合強度の耐久性に優れ、且つ(iii)メタライズに際し、メッキ法を適用しても基板が損傷せず、またメタライズ層の接着力が低下しないという優れた特徴を有するものであることは、以下に示す実施例で製造した“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”の各種評価結果から明らかである。

[0066] 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0067] 実施例1及び2(ディーガス処理有り、接触初期期間の酸素分圧が好適な範囲内である新酸化法の例)

1. “表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”の製造

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが0.05  $\mu$  m以下の窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製SH15)を内径75mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉(株式会社モトヤマ製スープーバーバーン改造型)内に導入し、炉内をロータリー真空ポンプにて50Pa以下に減圧した後、窒素ガス(純度99.99995%、露点-80°C)で復圧置換し、流速2(l/分)の窒素流通下で1200°Cまで昇温した(昇温速度:3.3°C/分)。基板付近温度が1200°Cに達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、代わりに酸素ガス(純度99.999%、露点-80°C)を流速1(l/分)で流通させ、そのまま1時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度3.3°C/分)、表面酸化窒化アルミニウム基板(試料1)を得た(実施例1)。

[0068] なお、上記製造過程において昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ(島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフGC-8A、検出器:TCD、カラム:ジーエルサイエンス株式会社製SUS3  $\phi$  × 2m、充填剤モレキュラーシーブ13X-S 60/80)に導入し、ガス成分を経時的に分析した。昇温時にはいずれの温度領域においても窒素以外の成分は検出されなかった。酸素を流通させ始めてから10分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれて減少した。窒素のピークの減衰パターン及び別途作成した校正曲線(キャリブレーションカーブ)から酸素を導入し始めてから2分後及び3分後の試料近傍における酸素ガスの分圧を求めたところ、2分後の分圧は28kPaであり、3分後の分圧は47kPaであった。

[0069] また、酸化工程の保持時間を10時間に変更する以外は全て上記と同じ条件で酸化して表面酸化窒化アルミニウム基板(試料2)を得た(実施例2)。

## [0070] 2. 基板の評価

前記製造例で得られた試料1及び2の一部を分析用試料とし、それらの酸化物層について、XRD分析、SEMによる表面観察、TEMによる断面観察及び耐アルカリ性試験を行った。これらの分析の具体的方法及び結果を以下に示す。

### [0071] (1) XRDによる反応生成物の同定

該試料についてX線回折装置(理学電機株式会社製X線回折装置RINT1200)を用いてXRD測定を行ったところ、その回折パターンからいずれの試料の酸化物層とも $\alpha$ -アルミナであることが確認された。なお測定は、入射X線Cu-K $\alpha$ 線、管電圧40kV、管電流40mA、受光スリット0.15mm、モノクロ受光スリット0.60mmで行った。

[0072] (2) SEMによる表面観察

該試料をダイヤモンドカッターにて5mm×5mmに切断した後、酸化面を上にして観察用試料台にカーボンテープを用いて固定した。これをイオンスパッタリング装置(日本電子株式会社製マグネトロンスパッタリング装置JUC-5000)を用いてPtコーティングし、FE-SEM(日本電子株式会社製フィールドエミッショントラベル電子顕微鏡JSM-6400)にて該試料表面の観察を行った。観察は加速電圧15kV、プローブ電流 $5 \times 10^{-11}$ A、エミッション電流8 $\mu$ A、倍率10,000倍で行い、任意の視野を50視野観察し写真撮影した。試料1及び2の典型的な写真をそれぞれ図3及び図5に、そのイラストをそれぞれ図4及び図6に示す。図3及び図5に示される様に、酸化物層の表面には隆起による筋状の模様は観察されたがクラックは観察されなかった(残りの視野についても同様であった)。なお、試料の破断面のSEM観察により酸化物層の厚さを求めたところ、その平均厚さは試料1が900nmであり、試料2が3600nmであった。

[0073] (3) TEMによる酸化物層の断面観察

FEI社製電界放射型透過型電子顕微鏡(TECNAL F20)にて、加速電圧200kV、スポットサイズ1、Gun Lens1、対物絞り100 $\mu$ mで観察した。観察倍率は50,000倍にて酸化物層と窒化物セラミックの界面付近の観察を行い、同箇所を写真撮影した。試料1及び2の典型的な写真をそれぞれ図7及び図9に、そのイラストをそれぞれ図8及び図10に示す。図7及び図9に示される様に、酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測されたが、酸化物層の下地との界面近傍には平均厚さ48nmの「気泡が実質的に存在しない領域(層)」が確認された。なお、試料の作成は以下に示す方法で行なった。

[0074] 即ち、株式会社ディスコ製ダイシング装置(DAD320)を用いて試料を試料表面か

ら見て横1mm、縦50  $\mu$  mの直方体の形状に切断し、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製集束イオンビーム装置(SMI2200)にて、断面観察のための加工を行った。加速電圧は全て30kVで行った。走査型イオン顕微鏡(SIM)で直方体状の試料表面を観察しながら、縦50  $\mu$  mを70nmになるまで周囲を研削した。研削する横幅は任意であるが、今回は20  $\mu$  mとした。研削する深さは、試料断面のSIM観察で酸化物層全体と窒化物セラミックの一部(約1  $\mu$  m)が観察できる深さに設定した。

[0075] (4) 耐アルカリ性試験

前記試料1及び2とそれぞれ同様に作成した試料を酸化層の一部が露出するよう フッ素樹脂製のシールテープで覆い(露出面積S=3mm×5mm=15mm<sup>2</sup>=1.5×10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>)、露出部以外は液に触れないようにして30°Cの5%水酸化ナトリウム水溶液に5時間浸漬し、浸漬前後の乾燥重量を測定したところ、試料1に相当する試料の浸漬前の乾燥重量W<sub>b</sub>は166.5 (mg)であり、浸漬後の乾燥重量W<sub>a</sub>は166.2 (mg)であった。これらの値に基づいて計算される“浸漬による単位面積当たりの乾燥重量の減少量”(単に重量減少ともいう)は10 (g/m<sup>2</sup>)であった。また、試料2に相当する試料の重量減少は20 (g/m<sup>2</sup>)であった。なお、参照実験として表面酸化処理を施していない窒化アルミニウム基板について同様の試験を行なったところ、重量減少は113 (g/m<sup>2</sup>)であった。

[0076] 3. メタライズ基板の製造

得られた試料1及び2を超音波工業株式会社製超音波洗浄器(トランスデューサー:MT-154P06EEA、発振器:ME-154A601AA20)を用い、アセトン中で10分間洗浄した後、日化精工株式会社製蒸気洗浄器LABOCLEAN LC-200を用い、塩化メチレン蒸気中で5分間乾燥した。その後、試料1及び2の表面に特開2000-138010号公報の実施例1に示される方法と同様の方法で調製した銅ペーストを、マイクロテック株式会社製スクリーン印刷機MT-320TVCにて長さ2mm、幅2mmの形状に40  $\mu$  mの厚さに印刷した。これをエスペック株式会社製クリーンオーブンPVC-210にて170°Cで20分間乾燥した後、光洋リンドバーグ株式会社製小型コンベア炉810-IIにて窒素雰囲気下、900°Cで15分間焼成して本発明の銅厚膜メタライズ窒化アルミニウム基板を得た。

## [0077] 4. メタライズ基板の評価

## (1) 初期密着強度

上記の方法で得られたメタライズ基板のメタライズ部にPb60—Sn40共晶半田をのせ、250°Cに加熱したホットプレート上でφ1.1mmのネイルヘッドピンを接着し、室温まで冷却した。これを株式会社東洋精機製万能強度試験機STROGRAPH-M1にて垂直に引っ張り、基板とネイルヘッドピンが剥離した時の強度(以下、プル強度という)を各5点測定したところ、その平均値は実施例1で132MPa、実施例2で117MPaであった。さらにどの部分で剥離が起こったかを判定(以下、剥離モード判定という)するためにオリンパス株式会社製実体顕微鏡SZ40を用い、倍率40倍で剥離面を観察したところ、試料1では窒化アルミニウム内部破壊モードが大勢を占め、残りは窒化アルミニウム内部破壊及び半田—半田間剥離の混在モードであった。試料2では窒化アルミニウム内部破壊モード又は窒化アルミニウム内部破壊及び半田—半田間剥離の混在モードであった。

[0078] また、別途同様にして作成したメタライズ基板の銅層上に1μmのNi/P層を無電解メッキにより形成し、同様にして剥離試験を行なったところ、そのプル強度(5点平均)は試料1に相当する基板を用いた場合は125MPaであり、試料2に相当する基板を用いた場合は88MPaであった。

## [0079] (2) 密着耐久性

同様にして得たメタライズ基板をエスペック株式会社製の耐熱衝撃性試験機TSV-40Sにて-50°C—125°C—-50°C(暴露時間:10分)のサイクルを1サイクルとする試験(以下、ヒートサイクル試験という)を1000サイクル行った。その後、プル強度を各5点測定したところ、その平均値は実施例1で130MPa、実施例2で111MPaであった。さらに剥離モード判定を行ったところ、いずれの実施例においても窒化アルミニウム内部破壊モード又は窒化アルミニウム内部破壊及び半田—半田間剥離の混在モードであった。

[0080] 実施例3(ディーガス処理なし、接触初期期間の酸素分圧が好適な範囲内である新酸化法の例)

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが0.05μm

以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製SH15)を内径75mm、長さ100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉(株式会社モトヤマ製スーパーバーナ改造型)内に導入し、流速2(1／分)の窒素ガス(純度99. 99995%、露点-80°C)、窒素流通下で1200°Cまで昇温した(昇温速度:3. 3°C／分)。基板付近温度が1200°Cに達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、代わりに酸素ガス(純度99. 999%、露点-80°C)を流速1(1／分)で流通させ、そのまま1時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(降温速度3. 3°C／分)。

[0081] 昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ(島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフGC-8A)に導入し、ガス成分を経時的に分析した。昇温時には窒素の他、微量の酸素及び水が検出された。別途作成した検量線を用いて、基板温度が300°Cに達したときに排出されたガス中の酸素及び水の量を定量したところ酸素及び水の濃度は、酸素が1. 2mmol／m<sup>3</sup>(0. 0027vol. %)であり、水が1. 0mmol／m<sup>3</sup>(0. 0022vol. %)であった。両方の和が0. 5mmol／m<sup>3</sup>を超えたことで酸化物層の下地との界面近傍に気泡(若しくは空隙)が発生したものと考えられる。また、酸素を流通させ始めてから10分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれて減少した。窒素のピークの減衰パターン及び別途作成した校正曲線(キャリブレーションカーブ)から酸素を導入し始めてから2分後及び3分後の試料近傍における酸素ガスの分圧を求めたところ、2分後の分圧は28kPaであり、3分後の分圧は47kPaであった。

[0082] 得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、実施例1及び2と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンからいずれの試料の酸化物層とも $\alpha$ -アルミナであることが確認された。また試料表面SEM観察を行ったところ、特定クラックは存在せず、極めて緻密な酸化物層であることが判明した。さらに酸化物層の断面TEM観察を行ったところ、酸化物層全体にわたり空隙若しくは気泡が存在することが確認された。実施例1及び2の銅厚膜メタライズ工程と同様にしてメタ

ライズ基板を作製し、初期密着強度を測定したところ、プル強度(5点平均値)は98 MPaであり、剥離モードは窒化アルミニウム内部破壊及び半田-半田間剥離の混在モードが大勢を占め、残りは窒化アルミニウム内部破壊モードであった。またヒートサイクル試験後のプル強度(5点平均値)は92MPaであり、剥離モードは窒化アルミニウム内部破壊及び半田-半田間剥離の混在モード又は窒化アルミニウム内部破壊モードであった。また、別途同様にして作成したメタライズ基板の銅層上に1  $\mu$  mのNi／P層を無電解メッキにより形成し、同様にして剥離試験を行なったところ、そのプル強度(5点平均)は85MPaであった。

[0083] 実施例4(ディーガス処理なしで、且つ接触初期期間の酸素分圧が好適な範囲外である新酸化法の例)

長さ50. 8mm、幅50. 8mm、厚さ0. 635mmの板状で、表面粗さRaが0. 05  $\mu$  m以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製SH15)を実施例1と同じ装置を用い、ディーガス処理を行なうことなく流速2(1／分)の窒素ガス(純度99. 99995 %、露点-80°C)流通下で1200°Cまで昇温した(昇温速度:3. 3°C／分)。基板付近温度が1200°Cに達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、炉内をロータリーエンジンポンプにて50Pa以下に減圧した後、酸素ガス(純度99. 999%、露点-80°C)で大気圧まで急激に復圧置換し、流速2(1／分)で流通させ、そのまま5時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度3. 3°C／分)、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た。

[0084] 得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、実施例1と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから何れの試料の酸化物層とも  $\alpha$ -アルミナであることが確認された。また、酸化物層の厚さは平均で3500nmであった。SEMによる表面観察より、酸化物層表面には隆起による筋状の模様の他に特定クラックではないクラックが観察された。また、試料のTEMによる断面観察より、何れの酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測された。そして、実施例1、2及び3とは異なり、気泡は酸化物層の下地との界面近傍にも確認された。また、製作した試料について実施例1と同様にしてメタライズ基板を作製し、初期密着強度を測定

したところ、プル強度(5点平均値)は86MPaであり、剥離モードは窒化アルミニウム内部破壊及び半田一半田間剥離の混在モードが大勢を占め、残りは窒化アルミニウム内部破壊モードであった。またヒートサイクル試験後のプル強度(5点平均値)は79MPaであり、剥離モードは窒化アルミニウム内部破壊及び半田一半田間剥離の混在モード又は窒化アルミニウム内部破壊モードであった。また、別途同様にして作成したメタライズ基板の銅層上に1  $\mu$  mのNi／P層を無電解メッキにより形成し、同様にして剥離試験を行なったところ、そのプル強度(5点平均)は80MPaであった。

[0085] 実施例5及び6(ディーガス処理有りで、接触初期期間の酸素分圧が好適な範囲から外れる新酸化法の例)

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが0.05  $\mu$  m以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製SH15)を実施例1と同じ装置を用い、実施例1と同じ条件で1200°Cまで昇温した。基板付近温度が1200°Cに達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、炉内を再びロータリー真空ポンプにて50Pa以下に減圧した後、酸素ガス(純度99.999%、露点-80°C)で大気圧まで急激に復圧置換し、流速2(1/分)で流通させ、そのまま5時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度3.3°C/分)、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(実施例5)。また、復圧を窒素ガス(純度99.9995%、露点-80°C)と酸素ガス(純度99.999%、露点-80°C)を酸素ガス分圧が60kPaとなるように混合した酸化性ガスで行う他は実施例5と全て同じ条件で酸化し、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(実施例6)。

[0086] 得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、実施例1と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから何れの試料の酸化物層とも $\alpha$ -アルミナであることが確認された。また、酸化物層の厚さは実施例5の試料が平均で3100nmであり、実施例6の試料が平均で2800nmであった。SEMによる表面観察より、両試料の酸化物層表面には隆起による筋状の模様の他に特定クラックではないクラックが観察された。また、試料のTEMによる断面観察より、何れの酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測された。そして、実施例1、2及び3とは異な

り、何れの試料においても気泡は酸化物層の下地との界面近傍にも確認された。また、製作した試料について実施例1と同様にしてメタライズ基板を作製し、初期密着強度を測定したところ、プル強度(5点平均値)は89MPa(実施例5)及び81MPa(実施例6)であり、剥離モードは何れも窒化アルミニウム内部破壊及び半田一半田間剥離の混在モードが大勢を占め、残りは窒化アルミニウム内部破壊モードであった。またヒートサイクル試験後のプル強度(5点平均値)は81MPa(実施例5)及び77MPa(実施例6)であり、何れも剥離モードは窒化アルミニウム内部破壊及び半田一半田間剥離の混在モード又は窒化アルミニウム内部破壊モードであった。また、別途同様にして作成したメタライズ基板の銅層上に1  $\mu$  mのNi/P層を無電解メッキにより形成し、同様にして剥離試験を行なったところ、そのプル強度(5点平均)は70MPa(実施例5)及び80MPa(実施例6)であった。

[0087] 比較例1及び2(従来酸化法の例)

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが0.5  $\mu$  m以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマSH30)を内径75mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉(株式会社モトヤマ製スーパーバーン改造型)内に導入し、流速2(1/分)の大気流通下で1200°Cまで昇温した(昇温速度:3.3°C/分)。基板付近温度が1200°Cに達したのを確認してからそのまま0.5時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度3.3°C/分)、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(比較例1)。また、保持温度を1300°C、保持時間を10時間に変更する以外は全て比較例1と同じ条件で酸化し、表面酸化窒化アルミニウム素材を得た(比較例2)。

[0088] 得られた表面酸化窒化アルミニウム基板について、実施例1及び2と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンからいずれの試料の酸化物層とも $\alpha$ -アルミナであることが確認された。また酸化物層の平均厚さは、比較例1が1500nmであり、比較例2が18000nmであった。SEM観察による比較例1及び2の典型的な写真をそれぞれ図11及び13に、そのイラストを図12及び14に示す。図11及び13に示される様に、両試料の酸化物層表面には隆起による筋状の模様の他に特定

クラックが観察された。因みにSEM写真に基づいて各試料の酸化物層表面に存在するクラックについて最も大きなw/lを示すクラックユニットにおけるw、l及びw/lは、比較例1の試料ではw=120nm、l=880nm、w/l=0.14であり、比較例2の試料ではw=140nm、l=760nm、w/l=0.18であった。また、任意の視野(半径30000nmの視野)50箇所について同様の観察をしたところ、比較例1については合計35個、比較例2については合計38個の特定クラックが観測された。また、TEM観察による比較例1及び2の典型的な写真をそれぞれ図15及び17に、そのイラストを図16及び18に示す。図15及び17に示される様に、何れの酸化物層にも橢円状の気泡(若しくは空隙)が観測された。そして、実施例1及び2とは異なり、何れの試料においても気泡は酸化物層の下地との界面近傍にも確認された。さらに、比較例1における耐アルカリ性試験の重量減少は82(g/m<sup>2</sup>)であった。

[0089] 次に実施例1及び2の銅厚膜メタライズ工程と同様にしてメタライズ基板を得、得られたメタライズ基板の初期密着強度を測定した。その結果、プル強度(5点平均値)は、比較例1が62MPa、比較例2が47MPaであった。また、剥離モードは、比較例1では厚膜—基板間剥離モードが大勢を占め、残りは厚膜—基板間及び半田—厚膜間剥離の混在モード、比較例2ではアルミナ内部破壊モード又は厚膜—基板間剥離モードであった。また、比較例1について実施例1と同様に銅メタライズ層上に1μmのNi/P層を無電解メッキにより形成して密着強度を測定したところ、プル強度(5点平均)は50MPaであった。なお、参考までに、酸化処理を施さない窒化アルミニウム基板について同様にメタライズし、剥離試験を行ったところ、銅層のみからなるメタライズ層の初期プル強度(5点平均)は57MPaであり、無電解メッキ後のプル強度(5点平均)は40MPaであった。

[0090] さらに、実施例1及び2と同様にしてヒートサイクル試験を行ったところ、プル強度(5点平均値)は、比較例1が52MPaであり、比較例2が36MPaであった。なお、剥離モードは、比較例1では全て厚膜—基板間剥離モードあり、比較例2ではアルミナ内部破壊モード又は厚膜—基板間剥離モードであった。実施例1～6及び比較例1～2の結果を表1にまとめて示す。

[表1]

試料番号	初期密着強度 (MPa)	剥離モード 判定		剥離モード 後密着強度 (MPa)	剥離モード 後密着強度 (MPa)	平均値
		平均値	平均値			
実施例1	1 141	A	122	A	122	122
	2 127	A	138	A	138	138
	3 133	132	A	128	B	128
	4 138	A	126	B	B	126
	5 122	B	135	A	A	135
実施例2	1 117	A	121	B	B	121
	2 105	B	114	A	A	114
	3 128	117	A	109	111	A
	4 120	B	113	A	A	109
	5 116	A	107	B	A	113
実施例3	1 97	B	82	B	B	82
	2 110	A	96	B	B	96
	3 102	98	B	88	B	88
	4 89	B	101	A	A	101
	5 94	B	95	A	A	95
実施例4	1 97	A	77	B	B	82
	2 88	B	79	B	B	75
	3 91	86	B	82	79	80
	4 72	A	74	A	A	77
	5 82	B	83	B	B	82
実施例5	1 86	B	77	B	B	83
	2 93	A	83	B	B	76
	3 91	89	B	81	C	72
	4 84	C	83	B	B	79
	5 91	B	81	B	B	80
実施例6	1 88	A	73	B	B	78
	2 85	B	79	B	B	83
	3 92	85	A	84	77	80
	4 82	B	76	B	B	77
	5 78	B	73	D	D	43
比較例1	1 68	D	43	D	D	55
	2 70	E	55	D	D	61
	3 58	62	D	61	D	44
	4 66	D	44	D	D	56
	5 50	D	56	D	D	28
比較例2	1 45	F	28	D	D	37
	2 46	D	37	F	F	33
	3 58	47	F	33	36	37
	4 40	F	37	F	D	37
	5 48	D	43	F	F	43

剥離モード判定

A AIN内部破壊  
B AIN内部破壊/はんだーはんだ間  
C はんだーはんだ間  
D 厚膜-基板間  
E 厚膜-基板間/はんだー厚膜間  
F アルミニナ内部破壊

## 産業上の利用の可能性

[0091] 本発明のメタライズド成形体では金属層の下地となる“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス成形体”の酸化物層が非常に高品位であるため、金属層と当該成形体との密着性が非常に高い。また、酸化物系セラミックスにおけるメタライズ技術を

適用することも可能である。そのため、従来の非酸化物系セラミックスメタライズド成形体と比べて、たとえば電子回路基板やヒーターとして使用したときの信頼性が大幅に向上する。また、本発明の製造方法によれば、このように優れた本発明のメタライズ成形体を安定して効率よく製造することが可能である。

[0092] 本発明のペルチェ素子は、高品位の酸化物層を表面に有する非酸化物セラミックス基板を用いているため、非酸化物セラミックスを主体とした基板を用いているにもかかわらず導体パターンを構成する金属層と基板との密着性がきわめて良好であり、熱サイクルに対する耐久性が高いという特徴を有する。また、酸化物層が保護層としても機能するため、メッキ法を適用しても基板が損傷したり劣化したりすることがなく、更にメッキによりメタライズ層の接着強度が低下することもない。このため、本発明のペルチェ素子に関しては、これを製造するに際し、より具体的には導体パターンを有するセラミックス基板(メタライズ基板)を製造するに際し、銅厚膜ペーストを用いて印刷法により導体回路パターンを形成し、更にその上に半田層とのバリヤ層となる金属層をメッキ法により形成するという新しいメタライズ法を適用することも可能となる。

[0093] また、上記の新しいメタライズ法は、操作も簡便でコストの低い厚膜法およびメッキ法を採用しているため、該メタライズ法を用いた本発明の製造方法によれば、簡便且つ低成本でペルチェ素子を得ることができる。

更に、酸化物層は下地の非酸化物セラミックスと強固に密着しているため、たとえば使用環境の温度変化が大きいといった過酷な条件下で使用された場合でもその効果を長期間保つことができる。

## 請求の範囲

[1] 昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス成形体を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度以上の温度に加熱する加熱工程、該加熱工程で加熱された当該非酸化物セラミックス成形体を酸化性ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックス成形体の表面を酸化して酸化物層を形成する酸化工程、該酸化工程で得られた表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス成形体の当該酸化物層の表面に金属層を形成するメタライズ工程を含むことを特徴とするメタライズドセラミックス成形体の製造方法。

[2] 前記加熱工程が、

(I) 非酸化物セラミックス成形体を炉内に導入した後に、当該非酸化物セラミックス成形体および炉材に吸着もしくは収着している酸化性物質を炉外に排出し、炉内の雰囲気を1m<sup>3</sup>に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気とする工程、及び

(II) 炉内の雰囲気を1m<sup>3</sup>に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気に保ちながら前記非酸化物セラミックス成形体を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度以上の温度に加熱する工程を含み、且つ前記酸化工程において、前記非酸化物セラミックス成形体と酸化性ガスとの接触に際して、両者の接触を開始し、前記非セラミックス成形体の温度が当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度以上となってから少なくとも2分を経過するまでの間は酸化性ガスの圧力または分圧を50kPa以下とすることを特徴とする請求項1に記載の方法。

[3] 前記メタライズ工程がメッキ処理を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

[4] 請求項1乃至3のいずれかに記載された方法により製造されるメタライズドセラミックス成形体。

[5] 金属又は半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス成形体の表面に当該金属又は半金属と同一の元素の酸化物からなる酸化物層が形成されたセラミックス成形体の当該酸化物層上に金属層が形成されたメタライズド成形体にお

いて、前記酸化物層の表面には、分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 $l$ (nm)及び $w$ (nm)としたときに、 $w$ が $20\text{nm}$ 以上であり $l$ が $500\text{nm}$ 以上であり且つ $w/l$ が $0.02$ 以上となるクラックユニットを有する分岐のあるクラックが実質的に存在しないことを特徴とするメタライズドセラミックス成形体。

[6] 金属又は半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス成形体の表面に当該金属又は半金属と同一の元素の酸化物からなる厚さ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の酸化物層が形成されたセラミックス成形体の当該酸化物層上に金属層が形成されたメタライズド成形体において、前記酸化物層における前記非酸化物セラミックス層との界面から少なくとも $20\text{nm}$ の厚さの領域に空隙が実質的に存在しないことを特徴とするメタライズドセラミックス成形体。

[7] それぞれ表面に導体パターンを有し、互いに対向するように配置された一対のセラミックス基板と、当該一対のセラミックス基板間に交互に配列されたP型熱電材料とN型熱電材料とからなる熱電材料部と、当該熱電材料部と一方のセラミックス基板との間に配置された電極と、当該熱電材料部と他方のセラミックス基板との間に配置された電極とを有し、これら電極は前記熱電材料部を構成するP型熱電材料およびN型熱電材料を交互に電気的に接続するように配置されると共に夫々隣接するセラミックス基板の導体パターンに電気的に接続されているペルチェ素子において、前記セラミックス基板が、金属または半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス基板の表面に当該金属または半金属と同一の元素の酸化物からなる酸化物層が形成されたセラミックス基板であって、前記酸化物層の表面には、分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 $l$ (nm)及び $w$ (nm)としたときに、 $w$ が $20\text{nm}$ 以上であり $l$ が $500\text{nm}$ 以上であり且つ $w/l$ が $0.02$ 以上となるクラックユニットを有する分岐のあるクラックが実質的に存在しないセラミックス基板であることを特徴とするペルチェ素子。

[8] それぞれ表面に導体パターンを有し、互いに対向するように配置された一对のセラミックス基板と、当該一对のセラミックス基板間に交互に配列されたP型熱電材料とN型熱電材料とからなる熱電材料部と、当該熱電材料部と一方のセラミックス基板との間に介在する電極と、当該熱電材料部と他方のセラミックス基板との間に介在する電極とを有し、これら電極は前記熱電材料部を構成するP型熱電材料およびN型熱電材料を交互に電気的に接続するように配置されると共に夫々隣接するセラミックス基板の導体パターンに電気的に接続されているペルチェ素子において、

前記セラミックス基板が、金属または半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス基板の表面に当該金属または半金属と同一の元素の酸化物からなる厚さ0.1～100μmの酸化物層が形成されたセラミックス基板であって、当該酸化物層における前記非酸化物セラミックス層と前記酸化物層の界面から少なくとも20nmの厚さの領域に空隙が実質的に存在しないセラミックス基板であることを特徴とするペルチェ素子。

[9] それぞれ表面に導体パターンを有し、互いに対向するように配置された一对のセラミックス基板と、当該一对のセラミックス基板間に交互に配列されたP型熱電材料とN型熱電材料とからなる熱電材料部と、当該熱電材料部と一方のセラミックス基板との間に介在する電極と、当該熱電材料部と他方のセラミックス基板との間に介在する電極とを有し、これら電極は前記熱電材料部を構成するP型熱電材料およびN型熱電材料を交互に電気的に接続するように配置されると共に夫々隣接するセラミックス基板の導体パターンに電気的に接続されているペルチェ素子を、下記工程A、B及びC

工程A： 交互に配列されたP型熱電材料およびN型熱電材料からなり、各熱電材料は、その一方の側に隣接する熱電材料と互いに上面どうしが電極により電気的に接続されると共に他方の側に隣接する熱電材料と互いに下面どうしが電極により電気的に接続された熱電材料部材を準備する工程

工程B： それぞれ表面に導体パターンを有する一对のセラミックス基板であって、各セラミック基板の導体パターンは、前記熱電材料部材を挟持した時に該熱電材料部材の電極と電気的に接続するように形成されているセラミックス基板を準備する

## 工程

工程C：前記熱電材料部材を前記一対のセラミックス基板の間に配置して該熱電材料部材の電極と各セラミック基板の導電パターンとを半田付けする工程を含む方法で製造する方法において、

前記表面に導体パターンを有するセラミックス基板を製造する工程として、

工程D：昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度以上の温度に加熱する加熱工程、

工程E：前記工程Dで加熱された当該非酸化物セラミックス基板を酸化性ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックス基板の表面を酸化して酸化物層を形成する酸化工程、及び

工程F：前記工程Eで得られた表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板の酸化物層上に厚膜法により銅又は銅を主成分とする金属層からなるパターンを形成し、次いで当該パターン上にメッキ法により当該金属層を構成する金属とは異なる種類の金属からなる層を形成する工程

を更に含むことを特徴とする前記ペルチェ素子の方法。

[10] それぞれ表面に導体パターンを有し、互いに対向するように配置された一対のセラミックス基板と、当該一対のセラミックス基板間に交互に配列されたP型熱電材料とN型熱電材料とからなる熱電材料部と、当該熱電材料部と一方のセラミックス基板との間に配置された電極と、当該熱電材料部と他方のセラミックス基板との間に配置された電極とを有し、これら電極は前記熱電材料部を構成するP型熱電材料およびN型熱電材料を交互に電気的に接続するように配置されると共に夫々隣接するセラミックス基板の導体パターンに電気的に接続されているペルチェ素子において、

前記セラミックス基板が、

工程D：昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300°C低い温度以上の温度に加熱する加熱工程、

工程E：前記工程Dで加熱された当該非酸化物セラミックス基板を酸化性ガスと

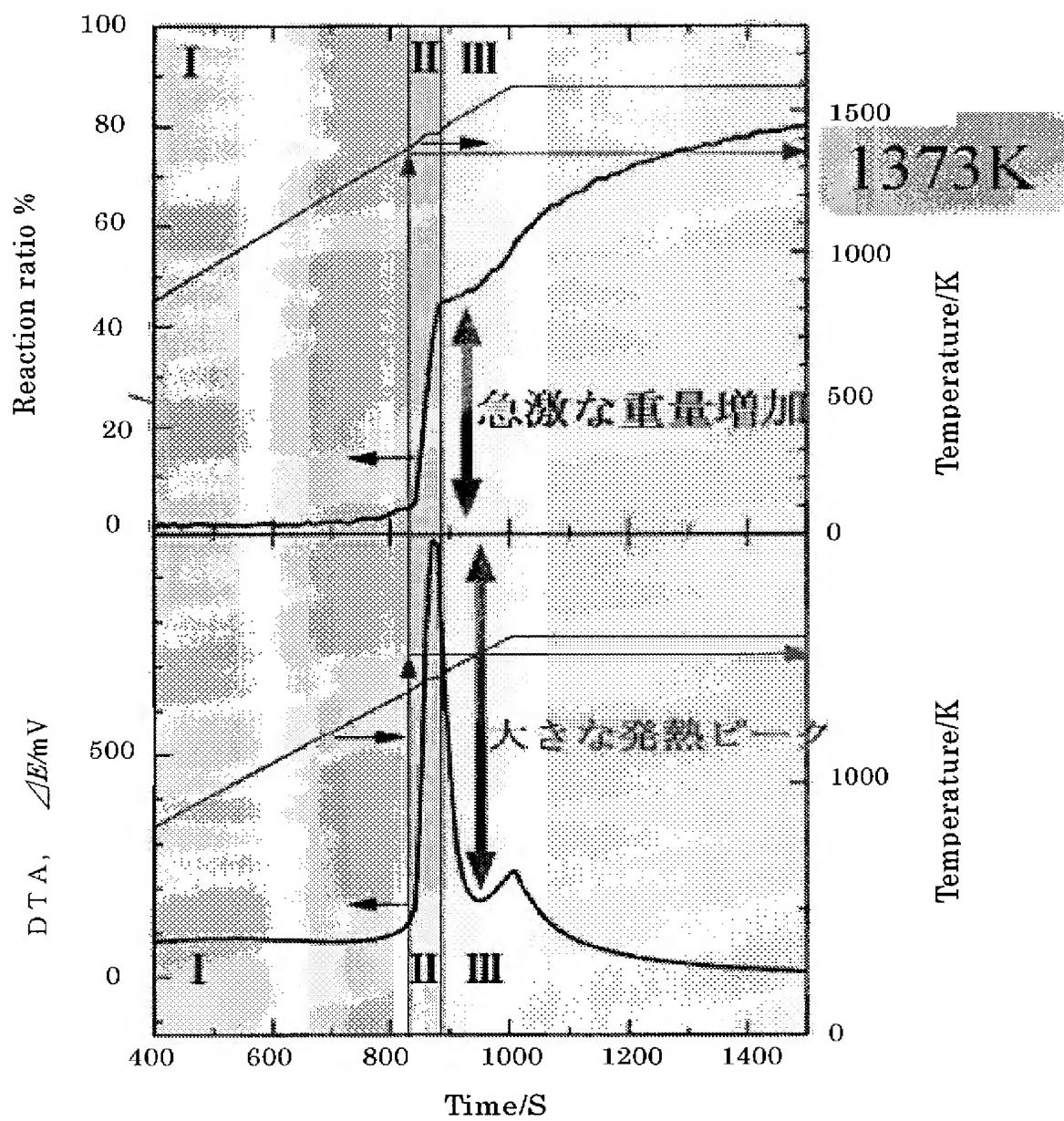
接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックス基板の表面を酸化して酸化物層を形成する酸化工程、を含む方法で得られる“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”であることを特徴とするペルチェ素子。

[11] 前記工程Dが、

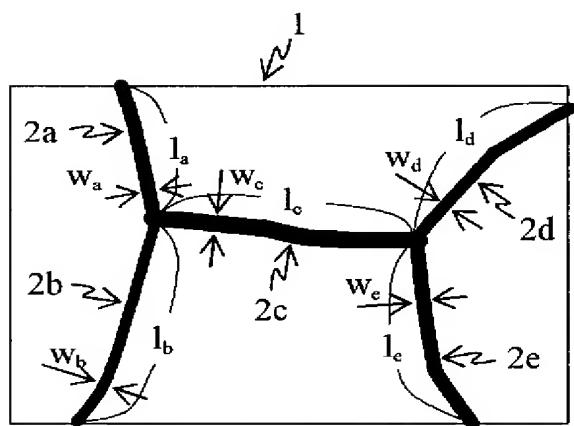
(I) 非酸化物セラミックス成形体を炉内に導入した後に、当該非酸化物セラミックス基板および炉材に吸着もしくは収着している酸化性物質を炉外に排出し、炉内の雰囲気を1m<sup>3</sup>に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0. 5mmol以下である雰囲気とする工程、及び

(II) 炉内の雰囲気を1m<sup>3</sup>に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0. 5mmol以下である雰囲気に保ちながら前記非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱する工程を含み、且つ前記工程Eにおいて、前記非酸化物セラミックス基板と酸化性ガスとの接触に際して、両者の接触を開始し、前記非セラミックス成形体の温度が当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度以上となってから少なくとも2分を経過するまでの間は酸化性ガスの圧力または分圧を50kPa以下とする請求項10に記載のペルチェ素子。

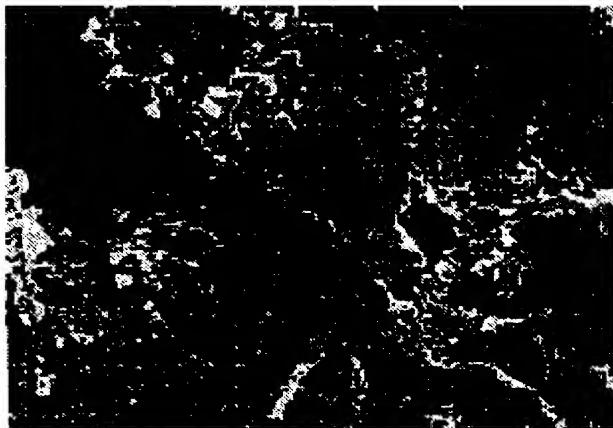
[図1]



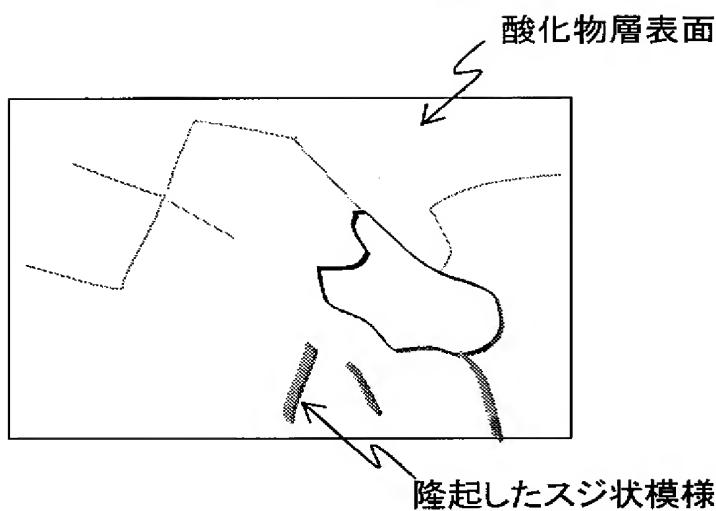
[図2]



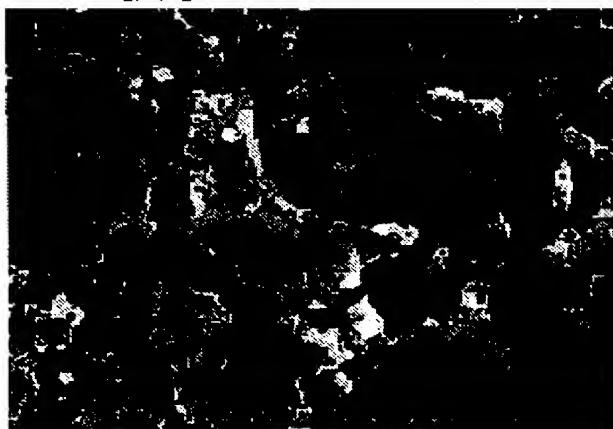
[図3]



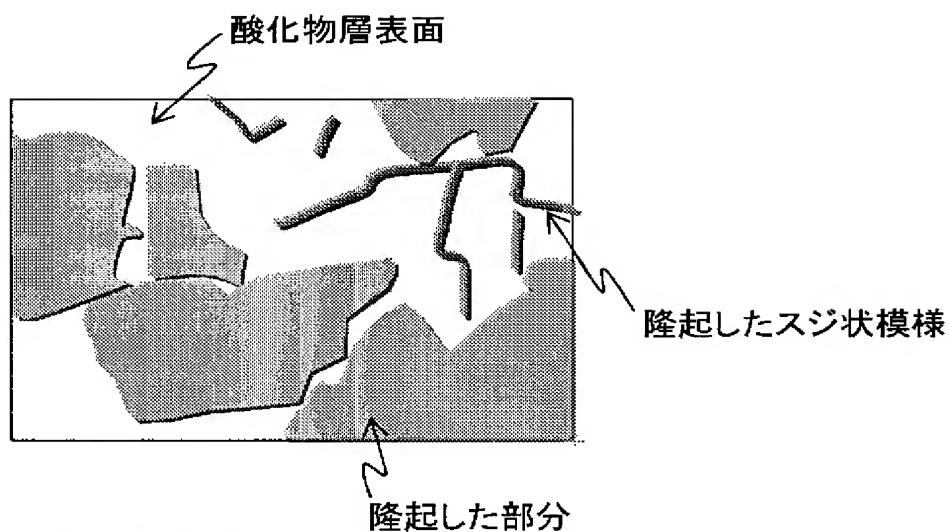
[図4]



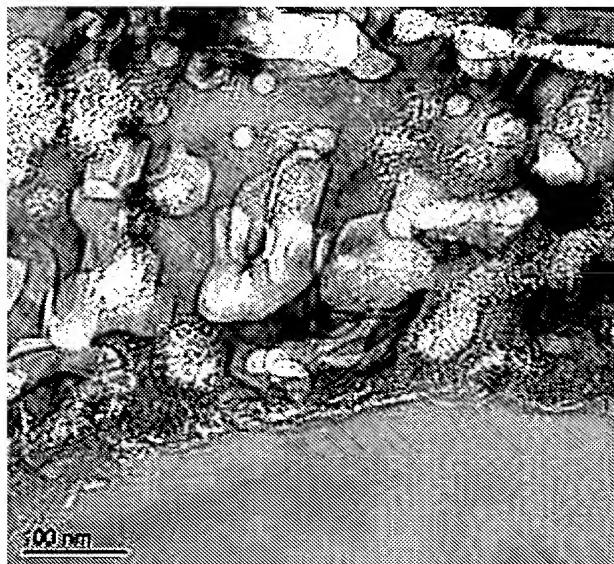
[図5]



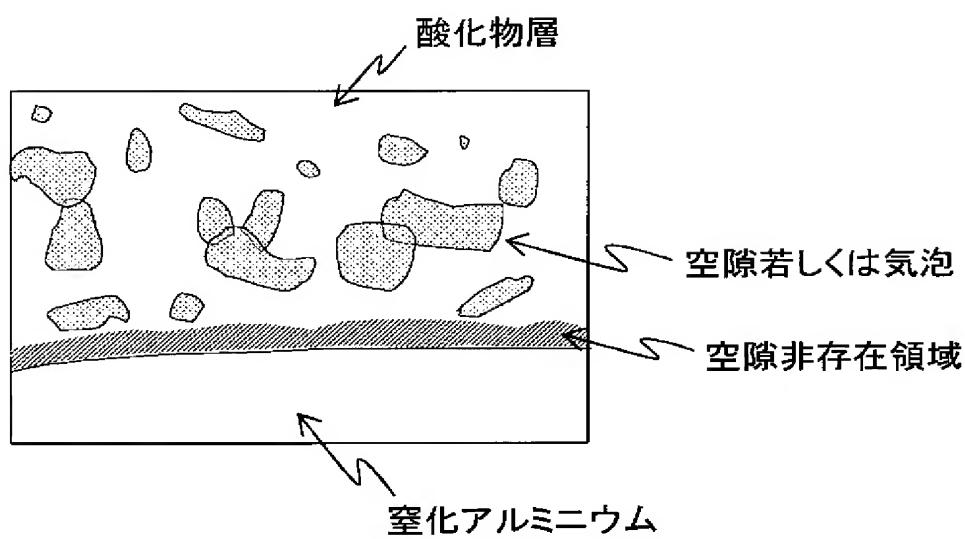
[図6]



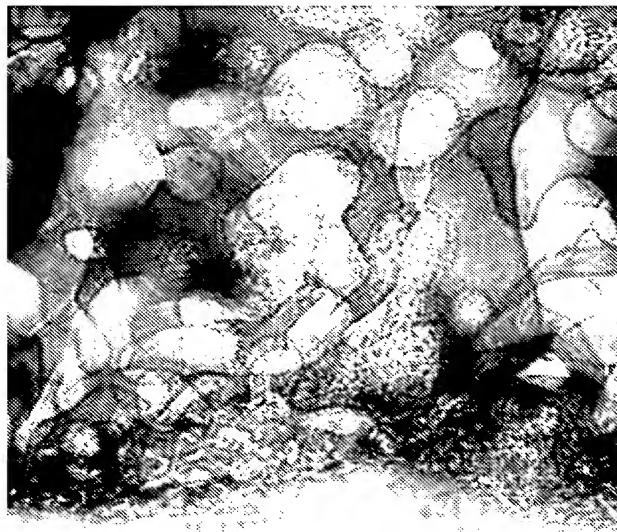
[図7]



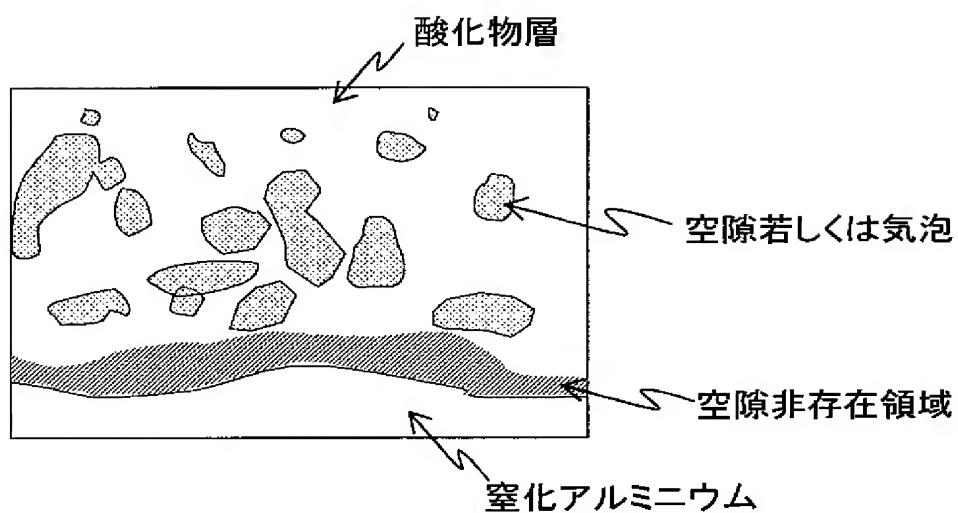
[図8]



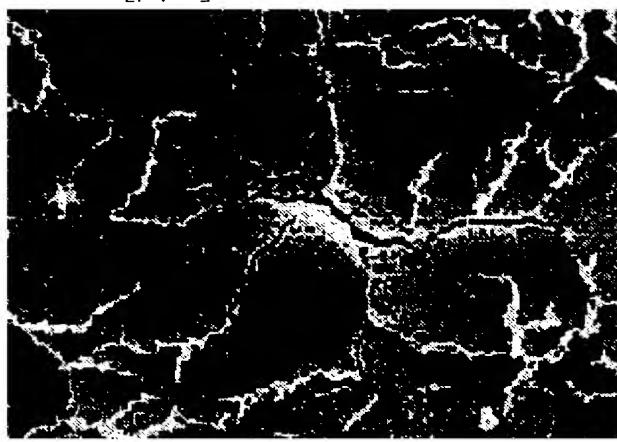
[図9]



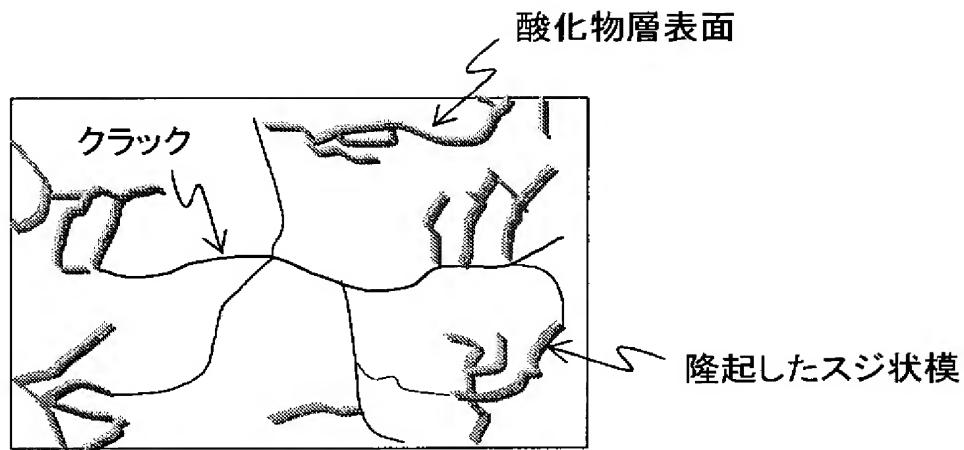
[図10]



[図11]



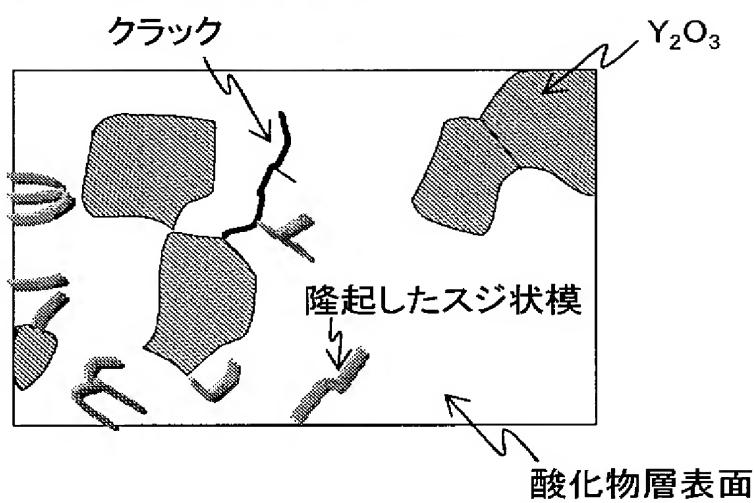
[図12]



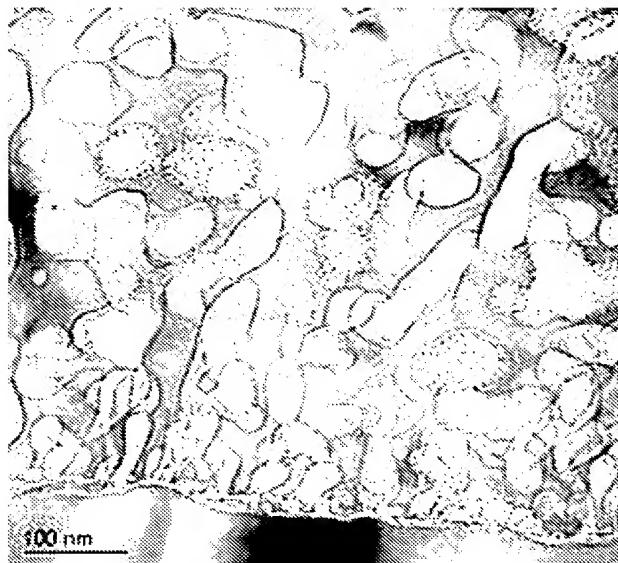
[図13]



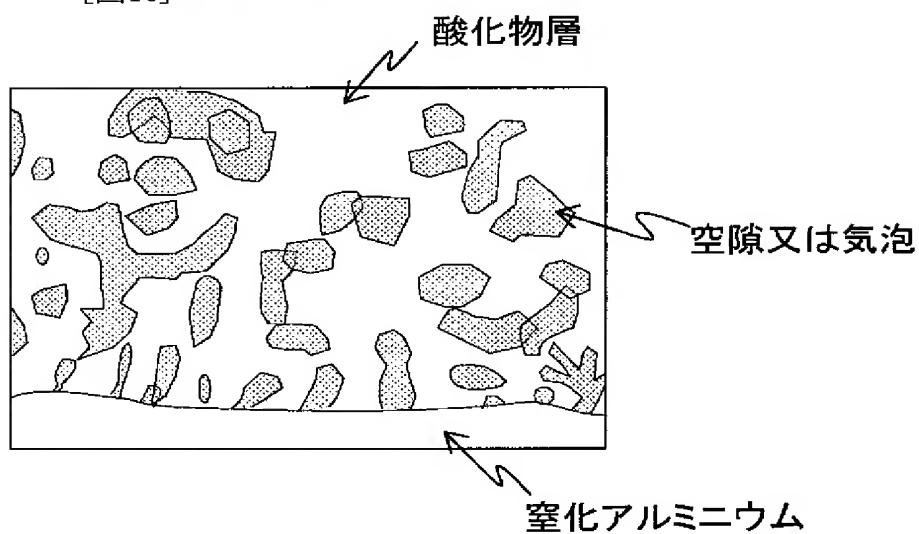
[図14]



[図15]



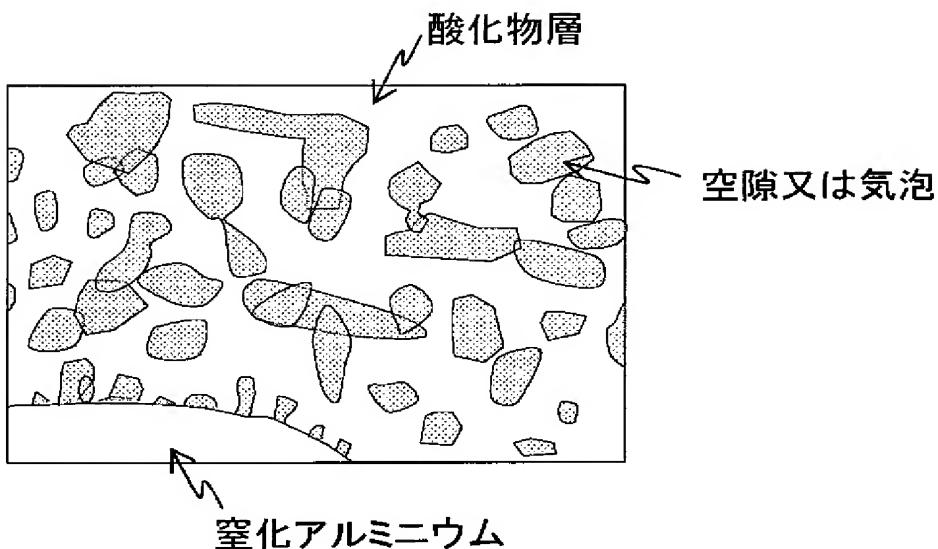
[図16]



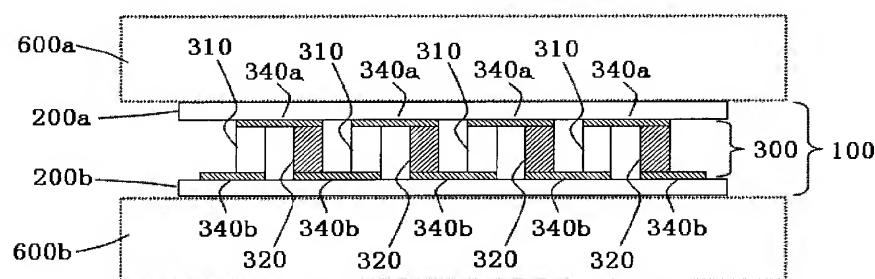
[図17]



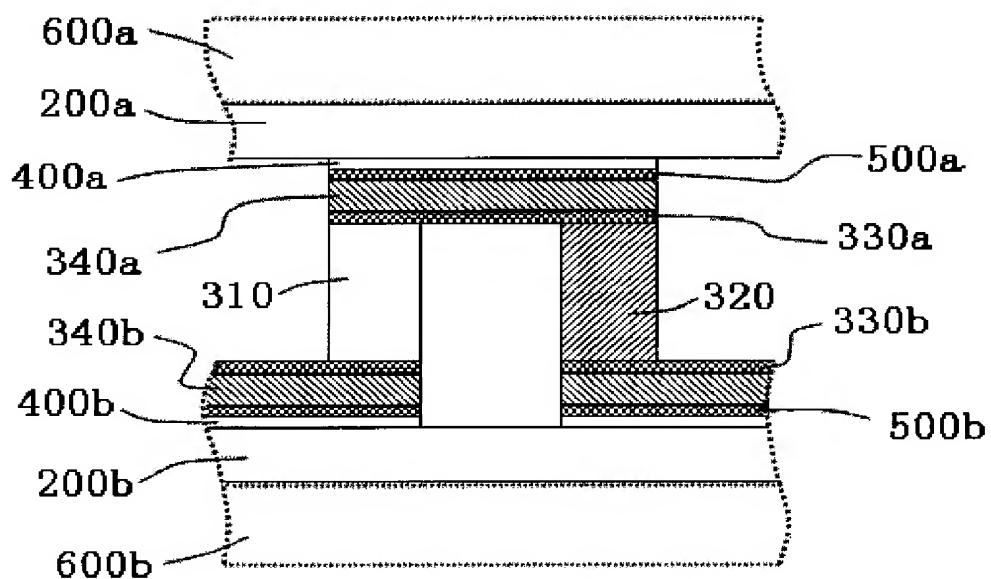
[図18]



[図19]



[図20]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001786

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C04B41/90, C04B41/88, H01L35/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B41/80-41/91, H01L35/00-35/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-96554 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claim 1; Par. Nos. [0004], [0023], [0028] (Family: none)	1, 3-6 7-10
Y	JP 2003-197982 A (Komatsu Electronics Kabushiki Kaisha), 11 July, 2003 (11.07.03), Claim 1; Fig. 1 (Family: none)	7-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 March, 2005 (04.03.05)

Date of mailing of the international search report  
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/001786

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-26522 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 29 January, 2004 (29.01.04), Par. Nos. [0040] to [0042] & WO 2003/101166 A1 Pages 24 to 25	9
A	JP 2001-130986 A (Yamatoya Shokai Kabushiki Kaisha), 15 May, 2001 (15.05.01), Claims; Par. Nos. [0001] to [0009] & US 2001/0050100 A1	1-11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1. 7 C04B41/90, C04B41/88, H01L35/34

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1. 7 C04B41/80~41/91, H01L35/00~35/34

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-96554 A (松下電工株式会社) 2003. 04. 03, 【請求項1】 , 【0004】 , 【0023】 , 【0028】 (ファミリーなし)	1, 3-6
Y	JP 2003-197982 A (小松エレクトロニクス株式会社) 2003. 07. 11, 【請求項1】 , 【図1】 (ファミリーなし).	7-10
Y	JP 2004-26522 A (住友電気工業株式会社) 2004. 01. 29, 【0040】~【0042】 & WO 2003/101166 A1, 第24~25頁	7-10
		9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 04.03.2005	国際調査報告の発送日 22.3.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 三崎 仁 電話番号 03-3581-1101 内線 3415 4T 8928

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2001-130986 A (株式会社ヤマトヤ商会) 20 01. 05. 15, 特許請求の範囲, 【0001】～【0009】 & US 2001/0050100 A1	1-11